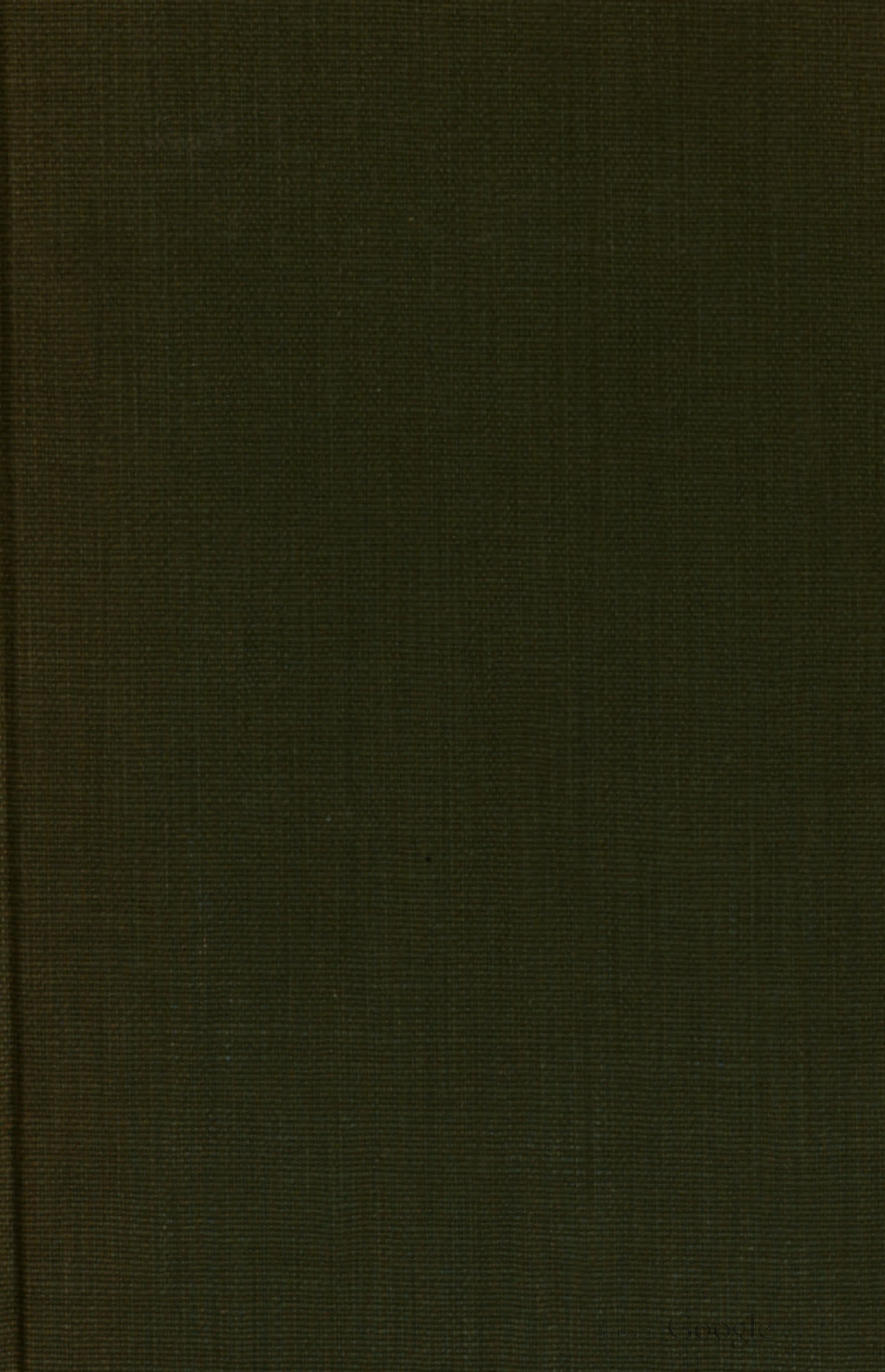
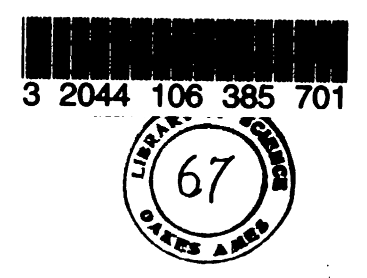
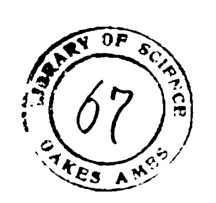




DIE

CHEMIE DER ZUCKERARTEN



DIE

CHEMIE DER ZUCKERARTEN

VON

PROF. DR. EDMUND O. VON LIPPMANN

DIREKTOR DER ZUCKERRAFFINERIE HALLE
ZU HALLE A. S.

DRITTE VÖLLIG UMGEARBEITETE AUFLAGE

DER

VOM VEREINE FÜR DIE RÜBENZUCKER-INDUSTRIE
DES DEUTSCHEN REICHES

MIT DEM

ERSTEN PREISE GEKRÖNTEN SCHRIFT

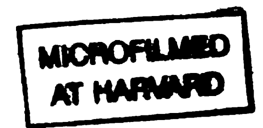
DIE ZUCKERARTEN UND IHRE DERIVATE

BRAUNSCHWEIG

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN

1904




MICROFILMED
AT HARVARD

DEM ANDENKEN

VICTOR MEYER'S

DES

EINSTIGEN LEHRERS UND SPÄTEREN FREUNDES

GEWIDMET

Jedes Wissen fordert ein Zweites, ein Drittes, und immer so fort; wir mögen den Baum in seinen Wurzeln oder in seinen Aesten und Zweigen verfolgen, eins ergibt sich immer aus dem anderen, und je lebendiger irgend ein Wissen in uns wird, desto mehr sehen wir uns getrieben, es in seinem Zusammenhange auf- und abwärts zu verfolgen.

Goethe, „Tages- und Jahres-Hefte" (Weim. Ausg. I, Bd. 36, 21).

Jeder, der ein Lehrbuch schreibt, das sich auf eine Erfahrungswissenschaft bezieht, ist im Falle, ebenso oft Irrthümer als Wahrheiten aufzuzeichnen; denn er kann viele Versuche nicht selbst machen, er muss sich auf Anderer Treu und Glauben verlassen, und oft das Wahrscheinliche statt des Wahren aufnehmen.

Goethe, „Zur Farbenlehre" (Weim. Ausg. II, Bd. 4, 174).

Pour bien savoir les choses il en faut savoir le détail; et comme il est presque infini, nos connaissances sont toujours superficielles et imparfaites.

La Rochefoucauld, „Maximes" (Nr. 106).

VORREDE.

Im Jahre 1878 schrieb der „Verein für die Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reiches“ für die beste Monographie der Zuckerarten einen Preis aus; er wurde der von mir unter dem Motto „Ut prosim“ eingereichten, eine Erweiterung meiner im nämlichen Jahre verfassten Dissertation darstellenden Schrift zuerkannt, und diese gelangte bald darauf in der Zeitschrift des genannten Vereines zum Abdrucke. Ihr Umfang musste nothgedrungen ein möglichst geringer sein, auch war ihre Verbreitung auf die Mitglieder des Vereines beschränkt. Diese Umstände veranlassten mich zur Herausgabe des 1882 erschienenen Buches „Die Zuckerarten und ihre Derivate“, und ich bezeichnete als seinen Zweck: eine zusammenfassende Darstellung des über die Chemie der Zuckerarten vorhandenen umfangreichen Materiales, dessen Kenntnissnahme schon damals in jedem einzelnen Falle eine unverhältnissmässig grosse Arbeit erforderte, weil es sich in zahllosen, theils der reinen Chemie, theils der Zuckerindustrie angehörigen Zeitschriften zerstreut fand. Die Ausführung der so gestellten Aufgabe erschien mir desto nothwendiger, als gerade zu jener Zeit sowohl die Industriellen als auch die Chemiker ihr Interesse in wachsendem Maasse der Zuckerchemie zuzuwenden begannen, die Ersteren, weil sich die Zuckerindustrie immer mehr zu einer vorwiegend chemischen gestaltete, die Letzteren, weil die Zuckerarten zu den wenigen, der Synthese noch unzugänglichen Körperclassen gehörten; nach beiden Seiten hin war vor Allem genaue Kenntniss der bereits vorliegenden Thatsachen nöthig, um an diese weiter anzuknüpfen, und mein Buch sollte daher einerseits den Fabrikanten klaren Einblick in die Natur der ihrer Industrie zu Grunde liegenden Rohstoffe gewähren, andererseits den Chemikern von Fach eine übersichtliche und

möglichst vollständige Darlegung des derzeitigen Standes der Zuckerchemie bieten.

Dass meine Absicht erreicht wurde und das Werk einem thatsächlichen Bedürfnisse entsprach, zeigte der verhältnissmässig rasche Absatz, und 1892 konnte die Verlagshandlung melden, dass es Zeit sei, die Vorarbeiten für eine Neuauflage zu beginnen. Diesem Unternehmen standen indessen mannigfaltige Schwierigkeiten entgegen, über die in der Vorrede zu der Ausgabe von 1895 Folgendes gesagt ist:

„An eine zweite Auflage der „Zuckerarten und ihrer Derivate“ in gewöhnlichem Sinne war gar nicht zu denken. Angesichts der erstaunlichen, alle Erwartung überflügelnden Fortschritte der Zuckerchemie während des letzten Decenniums, bot der Inhalt jenes Buches in den meisten Beziehungen nur mehr geschichtliches Interesse, und besass höchstens noch den Werth einer Vorfrucht, die niedergepflügt und eingeackert werden muss, um dem dauernden Saatgute erfreulichen Aufgang zu sichern. Aber nicht nur die Fülle des Materiales an sich hat in fast unübersehbarem Maasse zugenommen, auch neue Beziehungen der Zuckerchemie zu anderen Theilen des chemischen Lehrgebäudes, und zu anderen Wissenschaften überhaupt, sind in ungeahnter Weise und an ungeahnter Stelle hervorgetreten, früher kaum beachtete Nebenerscheinungen haben sich als wichtige Glieder in der Kette der Gesammterkenntniss erwiesen, und letztere hat einen Umfang erlangt, der schon den Versuch einer Uebersicht seitens eines Einzelnen als Vermessenheit erscheinen lässt. Wer die Gebiete ins Auge fasst, in die die Zuckerchemie eingreift, also die organische, die allgemeine, die analytische, die physikalische, die physiologische, die pathologische, und die speciell medicinische Chemie, ferner die Chemie der Nahrungsmittel, die Gährungschemie und Enzymologie, die Bacteriologie, die Thier- und Pflanzenphysiologie, die Agriculturchemie, und die Krystallographie, endlich auch die Technologie der Zucker- und Gährungsindustrien, der Stärkefabrikation, der Weinbereitung, der Milchwirthschaft, u. s. f., — wie könnte Der an die Möglichkeit glauben, auch nur einen Theil dieser Wissenschaften und Kenntnisse in jenem Grade zu beherrschen, der die Vorbedingung zur Bildung einer selbstständigen Meinung ist? Und doch erwartet jeder Leser, eine solche ausgesprochen zu finden; er beurtheilt ein, nach mannigfaltigen Richtungen verzweigtes Werk, in erster Linie stets auf Grund der Behandlung, die darin sein eigenes, ihm am

besten vertrautes Specialfach erfahren hat; er erkennt diese leicht als unzureichend, unkritisch, oder selbst fehlerhaft, will es aber nicht gelten lassen, dass nur der Laie vielseitig sein kann, und dass deshalb der Verfasser genöthigt war, als fremder Gast einzelne Gebiete flüchtig zu betreten, falls er sie, des Gesammtzweckes willen, nicht ganz abseits liegen lassen durfte.“

Als nach sieben weiteren Jahren auch die zweite, unter dem Titel „Die Chemie der Zuckerarten“ erschienene Auflage nahezu vergriffen war und die Abfassung einer dritten nothwendig schien, machten sich die oben erwähnten Schwierigkeiten in gesteigertem Maasse geltend, ja in so hohem, dass die Frage ernstlich zu erwägen war, ob es einem Einzelnen noch möglich sei, das gesammte Material allein zu überblicken und zu gestalten. Da indessen wohlwollende Berather, unter denen ich vor Allem Herrn Geheimrath Prof. Dr. J. VOLHARD nenne, der Ansicht waren, Einheitlichkeit der Anschauung und Behandlung bleibe ein unersetzlicher, durch keinen anderen völlig aufzuwiegender Vorzug, so entschloss ich mich, abermals an die Arbeit zu gehen. Dass diese eine umfassende und durchgreifende Neugestaltung des gesammten Stoffes bedingte, von der kein einziger Abschnitt, ja kaum eine einzige Seite unberührt bleiben konnte, dürfte schon der äussere Umfang des nunmehr vorliegenden Werkes beweisen: er hat sich fast zum Doppelten des früheren erweitert, d. h. die letzten zehn Jahre haben annähernd ebensoviel Material ergeben wie die vorangegangenen hundert.

Wie früher, so habe ich auch jetzt an dem Grundgedanken festgehalten, die Zuckerarten selbst, sowie ihre näheren Derivate eingehend zu beschreiben, von den ferner stehenden Abkömmlingen aber nur das zu ihrer Charakterisirung Nothwendige anzuführen. Völlige Gleichmässigkeit konnte hierbei nicht bewahrt werden, und es mag z. B. zweifelhaft erscheinen, ob es richtig war, den Mannit und seine Isomeren als genügend bekannt ganz ausser Betracht zu lassen, die Lävulinsäure und ihre Umsetzungen ausführlich zu erörtern, nur über das Inulin, nicht aber über die Stärke Genaueres zu berichten, u. s. f. In dieser, wie auch in anderen Beziehungen liess sich nicht rein schematisch verfahren. So z. B. ist die Namengebung keine ganz einheitliche, und folgt hinsichtlich der Zuckerarten wesentlich den Vorschlägen SCHEIBLER's (B. 18, 646), hinsichtlich der Enzyme aber den von mir selbst herrührenden (B. 36, 331), die jedenfalls die Möglichkeit bieten, Vieldeutigkeit zu vermeiden, und Verwirrungen auszu-

schliessen, wie sie die Literatur immer noch in grosser Zahl erfüllen; die Benutzung der von FISCHER (B. 17, 3221) ausgebildeten rationellen Nomenclatur der Zuckerarten schien mir noch nicht an der Zeit zu sein.

Vollständigkeit war nach keiner Richtung hin zu erreichen; Dem, der sie erstreben wollte, stünde wohl das Schicksal bevor, das schon ein Klosterschüler des XIII. Jahrhundertes den Verfassern der Compendien mittelalterlicher Schulweisheit ankündigt[1]:

> „Et, ut opus faciant
> Quod non possit mori,
> Moriuntur studio,
> Subditi labori",

welche Verse man, mit Beziehung auf den heutigen Gelehrten, frei übersetzen könnte:

> „Und, auf dass ein Werk ihm glückt
> Sicher ew'gen Lebens,
> Stirbt der Strebende, erdrückt
> Durch die Last des Strebens".

Was die Summe der Thatsachen betrifft, so habe ich den Rahmen des Werkes ohnehin weiter gespannt, als den Ansichten mancher Forscher entsprechen mag, indem ich einerseits den Inosit, den Quercit, und die übrigen Cyklosen, andererseits die Arabinsäure, das Pararabin, und deren sonstige Isomere mit aufnahm, und es auch nicht unterliess, Behauptungen anzuführen und in Kürze kritisch zu beleuchten, die Widersprüche einschliessen oder sogar schon als abgethan gelten: zeigt doch die Erfahrung, dass solche Angaben nach oft langer Zeit abermals auftauchen, als neu angesehen, und wiederum discutirt werden, lediglich weil es an der Kenntniss des Vergangenen, oder an deren Vermittlung fehlt. Mit Rücksicht hierauf war ich auch bemüht, die historische Entstehung und Entwickelung aller wichtigen Probleme klarzulegen, auch wo dies die Erwähnung von Irrthümlichem, ja selbst Falschem aus den Arbeiten früherer Forscher erforderlich machte; dagegen vermied ich es, auf die eigentliche Geschichte der Zuckerarten einzugehen, betreffs derer ich auf meine früheren Werke „Geschichte des Zuckers" (Leipzig 1890) und „Die Entwickelung der Deutschen Zuckerindustrie" (Leipzig 1900) verweisen kann.

---

[1]) „Carmina burana", ed. SCHMELLER (Breslau 1883, S. 67).

Die ausführliche Wiedergabe der Tafeln für die specifischen Gewichte und für die Polarisation der Rohrzuckerlösungen habe ich nicht für erforderlich gehalten, da deren Verbreitung in Lehrbüchern, Jahresberichten, und chemischen Encyclopädien, eine allgemeine ist. Das nämliche gilt betreffs der optischen Principien und der Construction der Polarisationsapparate, sowie bezüglich der Tabellen zur Bestimmung der Zuckerarten, für sich oder neben einander, auf chemischem Wege. Ich habe mich hierbei stets auf kurze und übersichtliche Auszüge beschränkt, und überhaupt in analytischer Beziehung nur die allgemeine, jedoch genaue Darlegung der Grundzüge angestrebt, nicht aber die ausführliche Beschreibung aller der unzähligen besonderen Methoden, die sich in der Zucker- und Stärkefabrikation, der Bierbrauerei, der Weinbereitung, der Milchwirthschaft, der medicinischen Chemie, u. s. f., herausgebildet haben, und deren Einzelheiten der Specialist aus den betreffenden Fachwerken und Fachzeitschriften kennen lernen muss. Was nothwendig ist, um derartige Methoden, nicht nur ihrer Ausführung, sondern auch ihrem Wesen nach, zu verstehen, das soll der Leser stets dem vorliegenden Werke zu entnehmen vermögen; dieses setzt aber allerdings selbst wieder gewisse Vorkenntnisse voraus, und kann sich nicht damit beschäftigen, solche erst zu entwickeln; wenn also, wie mir vorgehalten worden ist, manchen inmitten der Praxis stehenden Lesern Begriffe wie Aldose, Ketose, Hydrazon, Osazon, Tautomerie, Stereoisomerie, u. s. f., immer noch fremd oder unklar sein, und ihnen das gewünschte Verständniss der heutigen Zuckerchemie erschweren sollten, so mögen diese billiger Weise nicht mich einer Unterlassungssünde zeihen.

Die Quellen, aus denen ich schöpfte, sind im Texte selbst fortlaufend angeführt worden, und die hierbei für die einzelnen Zeitschriften gebrauchten Abkürzungen lassen sich aus einer besonderen Zusammenstellung ersehen; synchronistische Tafeln der Zeitschriften zu geben, schien mir nicht nothwendig, denn solche stehen dem, der auf Einzelheiten zurückzugehen wünscht, in den Werken von Landolt-Börnstein und von Dammer zur Verfügung, sowie auch in den einzeln käuflichen, 125 Zeitschriften umfassenden „Zeittafeln“ des „Chemischen Centralblattes“; das vorliegende Werk aber hätte die Beigabe solcher Tafeln, oder gar die Aufführung aller einzelnen Jahreszahlen, in ganz ausserordentlichem Maasse belastet. Ausser den Originalquellen ist bei Arbeiten, die auch in der „Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie“

zum Abdrucke gelangten, noch diese citirt worden, da sie sich in den Händen fast aller praktischen Zuckerfabrikanten befindet; in anderen Fällen wurde zumeist diejenige Fachzeitschrift mitgenannt, in der die betreffenden Mittheilungen zuerst erschienen sind. Vielfach, namentlich soweit dem Chemiker schwer zugängliche medicinische Zeitschriften, Berichte von Akademien, u. s. f., in Betracht kamen, wurde nicht auf diese selbst verwiesen, sondern auf die entsprechenden Referate in den „Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft", der „Chemiker-Zeitung", dem „Chemischen Centralblatte", und dem „Biochemischen Centralblatte". Einige Angaben, bei denen sich zwar der Name des Autors, aber keine Quelle vermerkt findet, sind, soweit sie nicht auf Privatmittheilungen beruhen, folgenden Werken entnommen:

Arrhenius, „Lehrbuch der Elektrochemie" (Leipzig, 1901).
Behrens, „Anleitung zur mikrochemischen Analyse" (Leipzig, 1875).
Berthelot, „Chimie organique, fondée sur la synthèse" (Paris, 1860).
Berthelot, „Sur les principes sucrés" (Paris, 1862).
Berthelot, „Essai de mécanique chimique" (Paris, 1879).
Bischoff u. Walden, „Handbuch der Stereochemie" (Frankfurt, 1894).
Bourquelot, „Les ferments solubles" (Paris, 1896).
Bunge, „Lehrbuch der Physiologie des Menschen" (Leipzig, 1901).
Cohnheim, „Chemie der Eiweisskörper" (Braunschweig, 1900).
Detmer, „Lehrbuch der Pflanzen-Physiologie" (Breslau, 1885).
Dubrunfaut, „Le sucre" (Paris 1873/1878); s. auch die übrigen daselbst angeführten Schriften dieses Autors.
Effront, „Die Diastasen" (Leipzig, 1900).
Hammarsten, „Lehrbuch der physiologischen Chemie" (Wiesbaden, 1891).
Horn, „Anleitung zur chemisch-technischen Analyse organischer Stoffe" (Wien, 1890).
Jörgensen, „Die Mikroorganismen der Gährungsindustrien" (Berlin, 1892).
Kobert, „Lehrbuch der Pharmakotherapie" (Stuttgart, 1896).
Lafar, „Technische Mykologie" (Jena, 1897 ff.).
Landolt, „Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen" (Braunschweig, 1898).
Leplay, „Chimie théorique et pratique des industries du sucre" (Paris, 1884).
Leuchs, „Zehntausend Erfindungen und Ansichten" (Nürnberg, 1870).
Maumené, „Traité de la fabrication du sucre" (Paris, 1876).
Mayer, „Enzymologie" (Heidelberg, 1882).
Meyer, V., u. Jacobson, „Lehrbuch der organischen Chemie" (Leipzig, 1893 ff.).
Mitscherlich, „Gesammelte Schriften" (Berlin, 1896).
Naegeli, „Theorie der Gährung" (München, 1879).
Oppenheimer, „Die Fermente" (Leipzig, 1900).
Ostwald, „Lehrbuch der allgemeinen Chemie" (Leipzig, 1891).
Pavy, „Die Physiologie der Kohlenhydrate" (Wien, 1895).
Sachsse, „Phytochemische Untersuchungen" (Leipzig, 1877).
Van 't Hoff, „Die Lagerung der Atome im Raume" (Braunschweig, 1894).
Wein, „Tabellen zur quantitativen Bestimmung der Zuckerarten" (Stuttgart, 1888).

Ueber die wichtigsten, während des Druckes dieses Buches erschienenen Arbeiten, ist noch in einem Anhange Bericht erstattet worden, so dass die Literatur bis in die jüngste Zeit hinein berücksichtigt erscheint, auch hat der Inhalt dieser Nachträge noch Aufnahme in die Register gefunden. Diese ergänzen sich mit der, dem Werke vorausgeschickten Inhaltsübersicht in der Art, dass letztere auf die Allgemeinbegriffe verweist, das Sachregister aber auf die einzelnen chemischen Schlagworte; wer also z. B. über Rotation des Invertzuckers nachzulesen wünscht, findet die aufzusuchende Stelle in der Inhaltsübersicht, bei Aufzählung der physikalischen Eigenschaften des Invertzuckers vor, und nicht etwa im Sachregister unter „Invertzucker" oder „Rotation". Lebhaft hätte ich gewünscht, dem Register eine weit grössere Ausdehnung ertheilen, ja wo möglich jeder einzelnen Seitenzahl eine kurze sachliche Angabe beifügen zu können; aus vielen Gründen erwies sich aber dieser Gedanke als unausführbar, und ich beschränkte mich daher darauf, im Sachregister jene Seitenzahlen durch fetteren Druck hervorzuheben, die auf die zugehörigen Hauptstellen verweisen. Nicht besonders registrirt wurden die Verbindungen wenig bekannter, und auch im Texte nur geringen Raum einnehmender Zuckerarten, ferner die einzelnen Verbindungen der Derivate von Zuckerarten, z. B. des Glykogens, der Glykuronsäure, des Glykosamins, der Galaktonsäure, der Schleimsäure, der Lävulinsäure, u. s. f.; diese sind vielmehr bei dem betreffenden Derivate (im Texte) nachzuschlagen und auch unschwer zu finden, da die Eigenschaften der Derivate stets wieder in der nämlichen Reihenfolge abgehandelt wurden, wie die der Zuckerarten selbst.

Auf die Correctheit der Register, sowie überhaupt auf die der vorkommenden Namen, Zahlen, und Citate, ist die grösste Sorgfalt verwendet worden; angesichts der Unmasse des verarbeiteten Materiales, — umfasst doch allein das Autorenregister 3710 Eigennamen —, ist jedoch mit Gewissheit vorauszusehen, dass trotzdem Fehler stehen geblieben sind, und dieses gilt ebenso auch in betreff des sachlichen Inhaltes, da in manchen Fällen ein nochmaliges Vergleichen oder Ergänzen der, oft vor Jahren gesammelten Angaben, auch da nicht mehr möglich war, wo es bei Abfassung des Buches wünschenswerth erschien. Für die Mittheilung solcher Fehler, sowie überhaupt vorgefundener Mängel und Lücken, würde ich den Lesern ausserordentlich verbunden sein.

Was das Aeussere der neuen Auflage anbelangt, so hat das Werk mit Rücksicht auf seinen grossen Umfang eine Theilung in zwei Halbbände erfahren, deren Paginirung jedoch eine einheitliche ist; der erste enthält die Monosaccharide und die ihnen nahestehenden Cyklosen, der zweite den gesammten übrigen Stoff. Als Orthographie wurde die bisher allgemein gebräuchliche beibehalten, denn die sog. neue ist für ein wissenschaftliches Werk nicht nur im Hinblicke auf die nicht-deutschen Leser wenig geeignet, sondern erschwert auch die Mitbenutzung und Vergleichung der vorhandenen grossen Handbücher und Sammelwerke ganz ausserordentlich, bringt viele Worte an ganz ungewohnte Stellen der Register, und giebt zu Missständen und Verwechslungen der unliebsamsten Art Anlass (z. B. in der Wärmelehre zwischen cal., Cal. und Kal.). Betreffs der Namen der Zuckerarten habe ich ebenfalls an der älteren, etymologisch berechtigten Orthographie festgehalten, schreibe also z. B. „Glykose" und nicht das für mein Gefühl hässlich klingende „Glukose", an das sich überdies noch hässlicher lautende und auch sprachlich nicht reine Ableitungen schliessen, wie „Glukuronsäure" statt „Glykuronsäure"; es scheint mir auch inconsequent, „Glukose" zu schreiben, aber „Glycerin", „Glukonsäure", aber „Glykolsäure", u. dgl. mehr.

In der Vorrede zur zweiten Auflage hatte ich mit ganz besonderer Hochschätzung der in sachlicher wie in persönlicher Hinsicht für mich gleich werthvollen Förderung zu gedenken, die Herr Geheimrath Prof. Dr. Emil Fischer und Herr Prof. Dr. Alexander Herzfeld meinem Buche angedeihen liessen, indem sie eine vollständige Correctur mitlasen, und mich, durch Zusendung zahlreicher Berichtigungen, Verbesserungen, und Ergänzungen, auf die uneigennützigste Art zum Mitbesitzer der reichen Schätze ihrer Kenntnisse und Erfahrungen machten; in gleicher Weise habe ich auch diesmal, und nach noch zahlreicheren Seiten hin, zu danken. An Stelle von Herrn Geheimrath Prof. Dr. E. Fischer, der zu seinem Bedauern an der Mitwirkung verhindert war, hat sich, im Einverständnisse mit ihm, Herr Prof. Dr. Alfred Wohl in Berlin freundlichst bereit erklärt, mich zu unterstützen, während Herr Prof. Dr. A. Herzfeld, obwohl dringliche und anstrengende Berufsthätigkeit ganz besondere Ansprüche an seine Zeit stellte, die alte Verpflichtung abermals getreulich auf sich nahm. Angesichts der Entfaltung der physiologischen Chemie sowie der Gährungs-Physiologie hielt ich es aber für erforderlich, auch noch neue Mitarbeiter heranzu-

ziehen, und so lasen diesmal, ausser Herrn Prof. Dr. A. HERZFELD, die Correctur des ganzen Werkes mit:

Herr Professor Dr. ALFRED WOHL, I. Chemisches Institut der Universität in Berlin.

Herr Privatdocent Dr. CARL NEUBERG, Pathologisches Institut der Universität in Berlin.

Herr Dr. ARMINIUS BAU, Vorstand des gährungs-physiologischen Laboratoriums der Kaiserbrauerei BECK u. Cie. in Bremen.

Es hatte ferner Herr Prof. Dr. GEORG KLEBS in Halle die besondere Güte, den pflanzen-physiologischen Abschnitt durchzusehen; endlich corrigirte Herr Dr. FELIX EHRLICH, Assistent am Laboratorium des „Vereines der Deutschen Zuckerindustrie" in Berlin, gleichfalls eine Anzahl Bogen, und Herr RICHARD DIECKMANN, Chemiker der „Zuckerraffinerie Halle" in Halle, übernahm die umfassende Arbeit des Ausschreibens und Anordnens der beiden Register. Allen den genannten Herren, die allein im Interesse der Sache mir und meinem Buche ein so grosses und ungewöhnliches Opfer an Zeit und Mühewaltung gebracht haben, gestatte ich mir in herzlichster Weise aufrichtigen Dank darzubringen, und hoffe, dass in diesen Ausdruck auch jeder Leser gerne und voll einstimmen wird, der die Bedeutung und Tragweite solcher Arbeitsleistung ausreichend zu würdigen weiss.

Besten Dank schulde ich schliesslich der Verlagsfirma FRIEDR. VIEWEG U. SOHN in Braunschweig, die den überaus schwierigen Druck des weit über den vorhergesehenen Umfang angewachsenen Werkes mit ebenso grosser Sorgfalt wie Energie gefördert, und in kaum sieben Monaten glücklich zu Ende geführt hat.

Halle a. S., im März 1904.

Der Verfasser.

Verzeichniss der für die Zeitschriften-Titel gebrauchten Abkürzungen.

A. Liebig's Annalen der Chemie (Supl. = Supplementband).
A. a. Annales agronomiques.
A. ch. Annales de chimie et de physique.
Am. American chemical journal.
A. ph. Archiv der Pharmacie.
B. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (R. = Referate).
Bioch. Biochemisches Centralblatt.
Biol. Zeitschrift für Biologie.
Bl. Bulletin de la société chimique.
Bl. Ass. Bulletin de l'association des chimistes.
Bl. B. Bulletin de l'association Belge de chimistes.
Bot. Berichte der deutschen botanischen Gesellschaft.
Chz. Chemiker-Zeitung (R. = Repertorium).
C. Chemisches Centralblatt (b. = zweiter Halbband).
C. r. Comptes rendus.
C. Z. Centralblatt für die Zuckerindustrie.
D. Dingler's polytechnisches Journal.
D. Z. Die Deutsche Zuckerindustrie.
F. Fresenius, Zeitschrift für analytische Chemie.
G. Gazzetta chimica italiana.
H. Hoppe-Seyler, Zeitschrift für physiologische Chemie.
J. fabr. Journal des fabricants de sucre.
J. of phys. Journal of physiology.
J. ph. Journal de pharmacie.
J. pr. Journal für praktische Chemie.
Jahrb. Jahrbuch für Pharmacie.
Kryst. Zeitschrift für Krystallographie.
L. J. Landwirthschaftliche Jahrbücher.
L. V. Die landwirthschaftlichen Versuchsstationen.
M. Monatshefte für Chemie.
Mém. Mémoires de l'académie.
Mon. Moniteur scientifique.
N. Chemical News.
N. Z. Neue Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie.
Ö. Österreichisch-Ungarische Zeitschrift für Zuckerindustrie und Landwirthschaft.
P. Poggendorff's Annalen.
Pf. Pflüger's Archiv für Physiologie.
P. M. The philosophical magazine.
Pr. S. Proceedings of the chemical society.

R.	Recueil des travaux chimiques des Pays Bas.
S.	Journal of the chemical society.
S. B.	La Sucrerie Belge.
S. C.	The Sugar Cane.
S. ind.	La sucrerie indigène et coloniale.
W.	Berichte der Wiener Akademie.
Z.	Zeitschrift des Vereins der Deutschen Zuckerindustrie.
Z. ang.	Zeitschrift für angewandte Chemie.
Z. B.	Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen.
Z. ch.	Zeitschrift für Chemie.
Z. Ph.	Zeitschrift für physikalische Chemie.

In allen Citaten bedeutet: eine vorausstehende römische Ziffer die Serie, die erste arabische Ziffer die Zahl des Bandes, und die zweite arabische Ziffer die Zahl der Seite. Bei der „Zeitschrift für angewandte Chemie“, die früher keine Bandzählung angab, ist die betreffende Jahreszahl eingesetzt worden, desgleichen beim „Chemischen Centralblatt“, bei diesem jedoch für die vor 1900 erschienenen Bände in abgekürzter Weise, so dass z. B. das Citat „Centr. 93 b., 872“ bedeutet: Chemisches Centralblatt, Jahrgang 1893, zweiter Halbband, S. 872.

Vor Benutzung des Buches wolle man an den betreffenden Stellen anmerken, dass Ergänzungen und Nachträge vorhanden sind:

Zu	Seite	4	auf	Seite	1873
"	"	12	"	"	1873
"	"	16	"	"	1873
"	"	18	"	"	1873
"	"	41	"	"	1874
"	"	55	"	"	1874
"	"	56	"	"	1874
"	"	66	"	"	1875
"	"	70	"	"	1875
"	"	72	"	"	1875
"	"	74	"	"	1875
"	"	79	"	"	1875
"	"	83	"	"	1876
"	"	87	"	"	1876
"	"	88	"	"	1876
"	"	89	"	"	1876
"	"	92	"	"	1876
"	"	95	"	"	1877
"	"	102	"	"	1876
"	"	105	"	"	1877
"	"	115	"	"	1877
"	"	116	"	"	1877
"	"	135	"	"	1877
"	"	137	"	"	1878
"	"	139	"	"	1878
"	"	160	"	"	1878
"	"	161	"	"	1878
"	"	161	"	"	1879
"	"	163	"	"	1879
"	"	165	"	"	1879
"	"	166	"	"	1879
"	"	176	"	"	1880
"	"	177	"	"	1880
"	"	181	"	"	1880
"	"	183	"	"	1880
"	"	184	"	"	1880
"	"	195	"	"	1880
"	"	202	"	"	1881
"	"	206	"	"	1881
"	"	208	"	"	1882
"	"	209	"	"	1882
"	"	216	"	"	1882
Zu	Seite	219	auf	Seite	1882
"	"	220	"	"	1883
"	"	221	"	"	1883
"	"	225	"	"	1883
"	"	226	"	"	1883
"	"	228	"	"	1883
"	"	230	"	"	1883
"	"	237	"	"	1884
"	"	240	"	"	1884
"	"	260	"	"	1884
"	"	307	"	"	1885
"	"	316	"	"	1885
"	"	322	"	"	1885
"	"	328	"	"	1885
"	"	334	"	"	1886
"	"	363	"	"	1886
"	"	365	"	"	1886
"	"	369	"	"	1887
"	"	370	"	"	1888
"	"	371	"	"	1888
"	"	376	"	"	1889
"	"	380	"	"	1889
"	"	386	"	"	1889
"	"	395	"	"	1889
"	"	399	"	"	1889
"	"	402	"	"	1889
"	"	402	"	"	1890
"	"	404	"	"	1892
"	"	406	"	"	1892
"	"	410	"	"	1892
"	"	410	"	"	1893
"	"	417	"	"	1890
"	"	417	"	"	1894
"	"	418	"	"	1894
"	"	435	"	"	1894
"	"	436	"	"	1895
"	"	439	"	"	1895
"	"	440	"	"	1895
"	"	441	"	"	1895
"	"	445	"	"	1895
"	"	446	"	"	1890
"	"	447	"	"	1896

**

Zu	Seite	450	auf	Seite	1896
„	„	470	„	„	1896
„	„	473	„	„	1896
„	„	474	„	„	1896
„	„	476	„	„	1897
„	„	487	„	„	1896
„	„	488	„	„	1897
„	„	490	„	„	1897
„	„	498	„	„	1897
„	„	502	„	„	1897
„	„	507	„	„	1898
„	„	509	„	„	1898
„	„	514	„	„	1898
„	„	516	„	„	1898
„	„	531	„	„	1898
„	„	536	„	„	1899
„	„	539	„	„	1899
„	„	557	„	„	1899
„	„	568	„	„	1899
„	„	573	„	„	1899
„	„	573	„	„	1900
„	„	582	„	„	1900
„	„	583	„	„	1900
„	„	589	„	„	1900
„	„	613	„	„	1900
„	„	615	„	„	1901
„	„	620	„	„	1901
„	„	629	„	„	1901
„	„	651	„	„	1902
„	„	657	„	„	1902
„	„	658	„	„	1902
„	„	660	„	„	1902
„	„	687	„	„	1902
„	„	721	„	„	1903
„	„	726	„	„	1903
„	„	736	„	„	1903
„	„	737	„	„	1903
„	„	745	„	„	1903
„	„	746	„	„	1903
„	„	751	„	„	1903
„	„	778	„	„	1904
„	„	795	„	„	1904

Zu	Seite	807	auf	Seite	1904
„	„	808	„	„	1904
„	„	822	„	„	1904
„	„	831	„	„	1905
„	„	833	„	„	1905
„	„	840	„	„	1905
„	„	868	„	„	1905
„	„	871	„	„	1905
„	„	887	„	„	1905
„	„	889	„	„	1905
„	„	959	„	„	1905
„	„	966	„	„	1905
„	„	981	„	„	1906
„	„	996	„	„	1906
„	„	1026	„	„	1906
„	„	1050	„	„	1906
„	„	1051	„	„	1906
„	„	1065	„	„	1906
„	„	1093	„	„	1906
„	„	1110	„	„	1906
„	„	1233	„	„	1907
„	„	1235	„	„	1907
„	„	1268	„	„	1907
„	„	1277	„	„	1907
„	„	1298	„	„	1907
„	„	1301	„	„	1908
„	„	1305	„	„	1908
„	„	1306	„	„	1908
„	„	1308	„	„	1909
„	„	1323	„	„	1909
„	„	1330	„	„	1909
„	„	1353	„	„	1909
„	„	1358	„	„	1910
„	„	1372	„	„	1910
„	„	1433	„	„	1910
„	„	1484	„	„	1910
„	„	1553	„	„	1910
„	„	1555	„	„	1910
„	„	1573	„	„	1911
„	„	1646	„	„	1911
„	„	1864	„	„	1911

Folgende Druckfehler wolle man vor Gebrauch des Buches berichtigen:

Es ist zu lesen:

S.	42,	Zeile	9	von	unten	Chz., statt Chr.
„	46,	„	5	„	oben	Z. ang., statt Z. any.
„	79,	„	15	„	„	Benzylmercaptal, statt Benzylmercaptan.
„	103,	„	9	„	unten	Pentosanen, statt Pentosane.
„	118,	„	11	„	„	Caragheen, statt Caraghen.
„	143,	„	5	„	oben	Phloroglucin, statt Phlorogucin.
„	168,	„	14	„	unten	endgültig, statt entgültig.
„	168,	„	6	„	„	Triboluminescenz, statt Triboluminiscenz.
„	241,	„	12	„	„	FRANCHIMONT, statt FRANCHMIONT.
„	243,	„	4	„	„	WEHMER, statt WEHNER.
„	244,	„	14	„	oben	SPENSER, statt SPENZER.
„	265,	„	3 u. 5	„	„	BÖDEKER, statt BÖDECKER.
„	312,	„	5	„	„	sauerstoffreichere, statt sauerstoffreiche.
„	321,	„	15	„	unten	Arabinosimin, statt Arabinosamin.
„	344,	„	17	„	„	Ketosen, statt Ketonen.
„	377,	„	2	„	„	GAY-LUSSAC, statt GAY-LASSAC.
„	397,	„	19	„	oben	FITZ, statt FITTZ.
„	413,	„	19	„	unten	nach „vorwiegend“ ein Komma.
„	420,	„	17	„	„	I und II, statt I und III.
„	430,	„	7	„	oben	GOSIO, statt GOSSIO.
„	573,	„	4	„	„	ZEEHUISSEN, statt ZEHUISSEN.
„	517,	„	3	„	unten	$C_{18}H_{16}O_4N_2S$, statt $C_{13}H_{16}O_4H_2S$.
„	524,	„	2	„	oben	krystallisirt, statt krystallisirte.
„	549,	„	11	„	„	BRENDEKE, statt BRENDECKE.
„	551,	„	11	„	unten	„ „ „
„	583,	„	6	„	oben	BARRESWIL, statt BARRESWILL.
„	621,	„	6	„	„	Hefen Dextrine, statt Hefen-Dextrine.
„	629,	„	1	„	„	REISCHAUER, statt RAISHAUER.
„	640,	„	2	„	unten	Ipomoein, statt Ipomolin.
„	662,	„	2	„	„	ergiebt, statt er giebt.
„	694,	„	16	„	oben	zusammengesetzterer, statt zusammengesetzter.
„	699,	„	4	„	unten	Alkohol, statt Allkohol.
„	736,	„	9	„	„	Protoplasmas, statt Protoplamas.
„	783,	„	5	„	oben	Chitose-Hydrazone, statt Chitose Hydrazone.
„	824,	„	7	„	„	— 0,691 995 t statt = 0,691 995 t.
„	842,	„	12	„	„	$C(OH):CH.CH_2$, statt $C(OH):CH_2.CH_2$.
„	887,	„	1	„	unten	anderen, statt anderer.
„	903,	„	6	„	oben	KOLLREPP, statt KOHLREPP.
„	916,	„	11	„	„	im Verhältnisse, statt in Verhältnissen.
„	993,	„	5	„	„	Erwärmen, statt Erwärmren.
„	1007,	„	10	„	„	$C_6H_{12}O_2$, statt $C_2H_{12}O_2$.

S. 1016,	Zeile	11	von	unten	Quercitäther, statt Quercitester.
„ 1066,	„	19	„	oben	Wassilieff, statt Wasilieff.
„ 1067,	„	4	„	„	uncontrollirbar, statt uncontrolirbar.
„ 1071,	„	5	„	unten	diese, statt diesen.
„ 1071,	„	4	„	„	ausführlichen, statt ausführliche.
„ 1167,	„	13	„	„	Gumlich, statt Gümlich.
„ 1176,	„	12	„	oben	die folgenden, statt folgende.
„ 1178,	„	6	„	unten	Berthelot, statt Brrthelot.
„ 1192,	„	19	„	oben	$^1/_2$ Mol, statt $^1/_2$ Mol.
„ 1201,	„	14	„	„	O=C (with bonds above and below), statt O=C (bonds shifted).
„ 1203,	„	3	„	„	Wassilieff, statt Wasilieff.
„ 1237,	„	22	„	„	Payen, statt Payer.
„ 1265,	„	1	„	unten	Thomson (M. V, 36, 320), statt Thomson.
„ 1298,	„	14	„	„	Tompson, statt Tompsom.
„ 1303,	„	16	„	„	chemischen, statt elektrischen.
„ 1304,	„	5	„	„	Kosmann, statt Kossmann.
„ 1315,	„	4	„	oben	charakteristisches, statt charakterisches.
„ 1346,	„	1	„	„	Stahlschmidt, statt Stahlschidt.
„ 1440,	„	4	„	unten	Dierssen, statt Dierrssen.
„ 1453,	„	11	„	„	Kjeldahl, statt Kjehldahl.
„ 1455,	„	9	„	oben	Kjeldahl, statt Kjehldahl.
„ 1458,	„	11	„	„	annähernd, statt annäherd.
„ 1485,	„	8	„	unten	Penicillium, statt Penicillum.
„ 1486,	„	15	„	„	Boekhout, statt Bockhout.
„ 1511,	„	21	„	oben	concentrirt, statt concetrirt.
„ 1553,	„	6	„	„	Schipin, statt Schippin.
„ 1559,	„	44	„	„	ein, statt eine.
„ 1602,	„	10	„	„	kochende Strontianlösung als, statt kochende.
„ 1628,	„	4	„	unten	das, statt bis.
„ 1661,	„	16	„	oben	ausgeglichen, statt angeglichen.
„ 1685,	„	17	„	unten	Oxyaldehyde, statt Oxydaldehyde.
„ 1639,	„	18	„	oben	der, statt des.
„ 1707,	„	11	„	„	$C_6H_{12}O_6$, statt $C_6H_{11}O_6$.
„ 1784,	„	22	„	„	Oesterlin, statt Oesterlein.
„ 1815,	„	23	„	„	geringerer, statt geringer.
„ 1820,	„	4	„	unten	Munk, statt Munck.
„ 1862,	„	10	„	oben	auch, statt aus.
„ 1871,	„	7	„	„	anreichert, statt angereichert.
„ 1891,	„	1	„	„	Oesterlin, statt Oesterlein.

INHALTSVERZEICHNISS.

Erster Halbband.

Zweiter Halbband.

Zweiter Theil.



Dritter Theil.

Vierter Theil.

Fünfter Theil.



ERSTER HALBBAND.

(SEITE 1 BIS 1034.)

ERSTER THEIL.

MONOSACCHARIDE.

Erster Abschnitt.

Diosen, Triosen, Tetrosen und Methylderivate.

---

1. Diosen.

Die Glykolose (Glykol-Aldehyd).

Entstehung und Darstellung. Der Glykol-Aldehyd, $C_2H_4O_2$ oder $CH_2OH.COH$, der als niedrigstes Glied der „Zuckerarten" genannten Aldehyd- und Keton-Alkohole betrachtet werden muss, ist in reiner Form erst seit kurzer Zeit bekannt. ABELJANZ (A. 164, 197) versuchte ohne sonderlichen Erfolg ihn aus Bichlor-Aether darzustellen, PINNER (B. 5, 150) aus Glykolacetal, und FISCHER (B. 20, 1091; 22, 96) durch gemässigte Oxydation von Glykol mit Salpetersäure oder durch Reduction von Glyoxal mit Essigsäure und Zinkstaub; bessere Ergebnisse erhielten FISCHER und LANDSTEINER (B. 25, 2549), sowie MARCKWALD und ELLINGER (B. 25, 2984): die Ersteren, indem sie eine eiskalte wässerige Lösung von Brom-Aldehyd (10 g) mit einer ebensolchen von krystallisirtem Barythydrat (13 g) in Wasser (250 ccm) versetzten, und nach einer halben Stunde den Baryt mit Schwefelsäure, sowie deren Ueberschuss mit Bleicarbonat neutralisirten; die Letzteren, indem sie Glykolacetal, $CH_2OH.CH(O.C_2H_5)_2$, mit dem gleichen Gewichte Wasser und einigen Tropfen Salzsäure kochten.

Alle diese Verfahren liefern die Substanz nur in geringen Ausbeuten von zweifelhafter Reinheit; eine bessere und ausgiebigere Darstellungsmethode zu finden, gelang erst FENTON

(S. 65, 901 und 75, 3; N. 72, 47 und 164; N. 73, 194). Wie dieser Forscher zeigte, wird Weinsäure

$$\begin{array}{l} CHOH.COOH \\ | \\ CHOH.COOH \end{array}$$

, gleich einer ganzen Anzahl solcher Oxysäuren, die die CHOH-Gruppe zweimal enthalten, nach Zusatz einer kleinen Menge eines Ferrosalzes, durch Chlor, Brom, Sauerstoff, am besten aber durch Hydroperoxyd, im Sonnenlichte oxydirt, und ergiebt Dihydroxy-Maleïnsäure, $C_4H_4O_6 + 2H_2O$ oder

$$\begin{array}{l} C(OH).COOH \\ \| \\ C(OH).COOH. \end{array}$$

Das Eisensalz, dessen beschleunigende Wirkung bei solchen Reactionen zuerst SCHÖNBEIN wahrnahm (J. pr. I, 75, 78 und 108; P. 105, 265), vermittelt hierbei wahrscheinlich die Entstehung eines Zwischenproductes

$$COOH.C(OH) \overset{Fe}{\text{———}} C(OH).COOH,$$

aus dem das Eisen durch Oxydation abgespalten wird, vielleicht in Gestalt eines Ferrisalzes, das dann neuerlicher Reduction durch einen Theil der zugleich gebildeten Dihydroxy-Maleïnsäure unterliegt; von diesem hypothetischen Zwischenproducte abgesehen, dürfte die Reactions-Folge im Wesentlichen nachstehende sein:

Weinsäure,

$$\begin{array}{l} \quad OH \\ H.C\text{—}COOH \\ \quad | \\ H.C\text{—}COOH \\ \quad OH \end{array}, \text{ geht über in } \begin{array}{l} \quad\; OH \\ H.C\text{—}COOH \\ \quad\; | \\ HO.C\text{—}COOH \\ \quad\; OH \end{array},$$

und weiterhin in

$$\begin{array}{l} OH \\ C\text{—}COOH \\ \| \\ C\text{—}COOH \\ OH \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} \quad OH \\ H.C\text{—}COOH \\ \quad \| \\ \quad C\text{—}COOH \\ \quad \| \\ \quad O \end{array}$$

(da als Endproduct die Enol- oder die Keto-Form auftreten kann).

Die Dihydroxy-Maleïnsäure, $C_4H_4O_6$, die bei der Reduction Trauben- und Bernsteinsäure, bei der Oxydation fast quantitativ Dihydroxy-Weinsäure giebt, und umgekehrt auch wieder leicht aus letzterer durch Reduction entsteht, ist in wasserfreiem Zustande ziemlich beständig; in wässeriger Lösung aber zerfällt sie, wie auch SKINNER fand (C. 98b, 277), allmählich schon bei 18

bis 20°, und rasch bei 50 bis 60°, fast glatt gemäss der Gleichung $C_4H_4O_6 = 2CO_2 + C_2H_4O_2$ in Kohlensäure und Glykol-Aldehyd. — Ob bei der elektrolytischen Oxydation der Weinsäure, die nach STEINDORFF (Z. Ph. 42, 647) viel Glykolose ergiebt, ebenfalls Dihydroxy-Maleïnsäure als Zwischenproduct auftritt, ist bisher nicht untersucht.

Ausser aus Weinsäure entsteht Glykolose auch aus Aethylen-Glykol $\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$ durch Oxydation mittelst Ferrosalz und Hydroperoxyd (FENTON und JACKSON, S. 75, 1; C. 99, 249), oder mittelst der glühenden Platinspirale (TRILLAT, Bl. III, 29, 35), ferner durch aldolartige Condensation des Formaldehydes, $H.COH + H.COH = C_2H_4O_2$, die nach PECHMANN (B. 30, 2460; 31, 2124) u. a. einzutreten scheint, wenn man Formaldehyd in verdünnter, stark essigsaurer Lösung mit Phenylhydrazin behandelt (wobei sich als Endproduct Glyoxal-Osazon abscheidet); weiterhin ergiebt das Oxim des Glycerin-Aldehydes (s. diesen) beim Kochen mit concentrirter Sodalösung Glykolose, die aber nur unter besonderen, sie vor der Zerstörung durch das Alkali schützenden Versuchsbedingungen nachweisbar bleibt (WOHL und NEUBERG, B. 33, 3106), und endlich soll sich unter dem Einflusse dunkler elektrischer Entladungen aus einem Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoff direct Formaldehyd und weiterhin Glykolose bilden (LOSANITSCH und JOVITSCHITSCH, B. 30, 135). Die Vermuthung, dass das in vielen analogen Fällen kräftig oxydirend wirkende Bacterium xylinum auch Aethylen-Glykol in Glykolose überzuführen vermöge, hat sich nicht bestätigt (BERTRAND, C. r. 126, 762).

Zur **Darstellung** reiner Glykolose geht man nach FENTON (S. 67, 774; 75, 575) am besten von der Dihydroxy-Maleïnsäure aus; man löst 10 g in 25 bis 50 g Wasser, erwärmt etwa eine halbe Stunde auf 50 bis 70°, bis keine Kohlensäure mehr entweicht, verdampft die klare Lösung im Vacuum bei 40°, und concentrirt dann bei allmählich bis 100° ansteigender Temperatur zum Syrup, der langsam Krystalle abscheidet; um die gleichzeitige Bildung von Polymerisationsproducten (unter denen sich eine Hexose befindet) zu verhindern oder zu beschränken, kann man den Syrup auch in Alkohol oder Methylalkohol lösen und die durch nochmaliges Eindampfen vom Wasser möglichst befreite Flüssigkeit im Vacuum eindunsten lassen (FISCHER und GIEBE, B. 30, 3053; FISCHER und LEUCHS, B. 35, 3790).

Nach MAYER (H. 38, 135) sind indessen auch bei grösster Sorgfalt namhafte Verluste während des wiederholten Eindampfens unvermeidlich, und auf Grund vergleichender Versuche empfiehlt dieser Forscher daher nachstehende Darstellungsweise als die geeignetest: in dem von WOHL und EMMERICH (B. 33, 2760) construirten Schüttelautoclaven setzt man Chloracetal und wässeriges Alkali bei 140° zu Glykol-Acetal um, zerlegt dieses durch Schütteln mit drei Theilen $^1/_5$-n-Schwefelsäure oder mit Schwefelsäure in Aceton-Lösung bei Gegenwart der theoretisch nothwendigen Menge Wasser, fällt die Schwefelsäure genau mittelst Baryumcarbonat aus und verdunstet aus dem Filtrate das Aceton; es verbleibt dann sogleich eine concentrirte Lösung von Glykolose.

Eigenschaften. Die Glykolose, $C_2H_4O_2$, krystallisirt in durchsichtigen farblosen Platten von Smp. 95 bis 97°, die sich leicht in Wasser und heissem Alkohol, wenig in Aether lösen und deutlich süss schmecken; in frisch dargestellter Lösung zeigt sie, ähnlich wie nach WOHL der Glycerin-Aldehyd (s. diesen), die doppelte Moleculargrösse, $(C_2H_4O_2)_2$, vielleicht dem Formelbilde

$$O\langle\begin{matrix} CH_2\text{——}CHOH \\ CHOH\text{—}CH_2 \end{matrix}\rangle O$$

gemäss, die aber beim Stehen abnimmt, nach 24 Stunden constant wird, und dann der einfachen Formel $C_2H_4O_2$ entspricht (FENTON und JACKSON, S. 71, 376; 75, 575).

Mit Wasser- und Alkoholdämpfen ist die Glykolose, besonders aus reiner concentrirter Lösung und bei vermindertem Drucke, merklich flüchtig. Beim Erhitzen des zähen Syrups, der nach dem Verdunsten der wässerigen Lösung zurückbleibt, tritt Polymerisation ein (auch bei vermindertem Drucke), und es entsteht eine süsse, gummöse Masse, die die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$ einer Hexose besitzt; sie löst sich leicht in Wasser, ist optisch inactiv, giebt mit Wasser auf 140° erhitzt Furol, reducirt FEHLING-sche Lösung und Silberlösung schon in der Kälte, ist gährungsunfähig, zeigt die den Zuckern gemeinsamen Farbenreactionen (s. unten), und liefert ein Osazon, $C_{18}H_{22}N_4O_4$, vom Smp. 168 bis 170°, das nach LOEW (Chz. 23, 542) vielleicht identisch mit dem einer Zuckerart ist, die er gelegentlich der Condensation von Formaldehyd mit Kalkhydrat gewann (s. bei Morfose). Im Vacuum auf 100 bis 106° erhitzt, verliert die oben erwähnte Masse Wasser und zeigt nach zwei bis vier Stunden die Zusammensetzung

$C_{12}H_{22}O_{11}$, nach 24 Stunden $C_{12}H_{20}O_{10}$ oder $C_6H_{10}O_5$ (FENTON, N. 72, 47; Chz. 21, 227); kurze Zeit auf 130 bis 140° bezw. 160 bis 170° erhitzt, ergiebt die Glykolose ein bräunliches, in Wasser leicht lösliches, in Alkohol unlösliches Pulver, bezw. eine braune, stärkeähnliche, in heissem Wasser fast unlösliche Masse, $C_6H_{10}O_5$ (FENTON und JACKSON, N. 80, 177).

Die wässerige Lösung der Glykolose reducirt schon bei Zimmertemperatur alkalische Kupferlösung und färbt sich schon bei schwachem Erwärmen unter beginnender Zersetzung gelblich; sehr empfindlich ist sie selbst gegen stark verdünnte Alkalien, durch die Condensationen eingeleitet werden, die je nach den Umständen in verschiedenem Sinne verlaufen. Bei 15stündigem Stehen der verdünnten wässerigen Lösung mit einprocentiger Natronlauge bei 0° erhielten FISCHER und LANDSTEINER eine Tetrose (B. 25, 2549). Bei Zimmertemperatur tritt nach FENTON und JACKSON (N. 80, 177) sofort Braunfärbung ein, das Reductionsvermögen schwindet binnen 24 Stunden, und Phenylhydrazin fällt ein Osazon, $C_{18}H_{22}N_4O_4$, das in glänzenden Nadeln von Smp. 158° krystallisiert und einer Hexose zugehört, vielleicht der β-Acrose (s. diese). Wendet man statt des Natrons Kalkhydrat an, so läßt sich ein Zucker, vermuthlich der nämliche, in weissen Flocken gewinnen, die im Vacuum zu einer weissen, teigigen Masse eintrocknen. Lässt man endlich dreiprocentige wässerige Glykolose-Lösung mit etwas einprocentiger Sodalösung 15 Stunden bei 0° stehen, neutralisirt mit Essigsäure und erwärmt mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade, so fallen Osazone aus, die u. a. das Tetrosazon von FISCHER und LANDSTEINER, sowie die Osazone der α-Acrose (i-Fructose) und β-Acrose enthalten (s. diese). Nach sechstägigem Stehen bei 0° sind aber im Reactionsproducte anscheinend allein die beiden letztgenannten Zuckerarten nachweisbar (JACKSON, Pr. S. 15, 238).

Bei der Oxydation, z. B. mit Bromwasser, ergiebt die Glykolose zunächst die einbasische Glykolsäure und weiterhin die zweibasische Oxalsäure.

Der alkoholischen Gährung ist sie unfähig, scheint aber von manchen Mikroorganismen assimilirt zu werden.

Verbindungen. Als Verbindungen der Glykolose sind anzusehen das Glykol-Diäthylacetal, $CH_2OH . CH(O . C_2H_5)_2$, das man aus Brom- oder Chlor-Acetal mittelst alkoholischen Kalis erhalten kann (PINNER a. a. O.), das Aethylglykol-Diäthylacetal, $CH_2O(C_2H_5) . CH(OC_2H_5)_2$, das PINNER aus

Bromacetal und Natrium-Aethylat, LIEBEN aus Bichlor-Aether und Natrium-Aethylat darstellte (A. 146, 196), und das Glykol-Dimethylacetal, $CH_2OH . CH(O . CH_3)_2$. FISCHER und GIEBE gewannen dieses, indem sie den aus 10 g Dihydroxy-Maleïnsäure nach FENTONS Vorschrift abgeschiedenen Glykolose-Syrup in 50 g trockenem, ein Proc. Salzsäure enthaltendem Methylalkohol lösten, die Flüssigkeit nach zweitägigem Stehen mit Bleicarbonat schüttelten, das neutrale Filtrat im Vacuum verdunsteten, den Rückstand mit Aether auslaugten, den mittelst Pottasche getrockneten Syrup abermals verdunsteten, und den Rückstand im Vacuum auf dem Wasserbade destillirten. Das Destillat stellt das reine Acetal vom Siedepunkte 159° vor (B. 30, 3053).

Einen Glykolose-Phenyläther, $C_6H_5O.CH_2.COH$, gewann POMERANZ (M. 15, 739) durch Verseifung des entsprechenden Acetales, $C_6H_5.O.CH_2.CH<{O.C_2H_5 \atop O.C_2H_5}$, das durch Einwirkung von Phenolnatrium auf Monochlor-Acetal entsteht; er liefert ein bei gewöhnlicher Temperatur beständiges Hydrat $C_8H_8O_2 + H_2O$.

Glykolose-Oxim, $C_2H_4O.NOH$, entsteht nach FENTON (Pr. S. 16, 148) bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Glykolose in alkoholischer Lösung in Gestalt eines farblosen, leicht löslichen Syrups. Einem später zu besprechenden, von WOHL aufgefundenen allgemeinen Verfahren gemäss giebt dieses Oxim beim Acetyliren die Acetyl-Verbindung des Glykolsäure-Nitriles, $CH_2OH.CN$, das bei der Behandlung mit ammoniakalischer Silberoxyd-Lösung in Blausäure und Formaldehyd zerfällt. Diese wichtige Reaction ermöglicht es also, vom Glykolaldehyde zum Formaldehyd zurückzugelangen, und bildet das Gegenstück zum Aufbaue der Glykolose durch aldolartige Condensation des Formaldehydes.

Glykolose-Phenyl-Osazon,

$$C_{14}H_{14}N_4 \text{ oder } \begin{array}{l} CH = N.NH(C_6H_5) \\ | \\ CH = N.NH(C_6H_5) \end{array},$$

erhält man beim Erwärmen von Glykolose mit essigsaurem Phenylhydrazin. Es ist identisch mit dem von FISCHER (B. 17, 575) entdeckten Phenyl-Osazone des Glyoxals, das man nach LINTNER auch aus den Oxydationsproducten der Stärke bei der Behandlung mit Kaliumpermanganat, sowie aus den Osazonen der Galaktose, Maltose und Melibiose (nicht aber der Glykose), durch Kochen von 100 ccm der heiss gesättigten wässerigen Lösungen mit 2 ccm Natronlauge gewinnen kann (Z. ang. 1890, 546; Chz. 20, 763).

Das nach FISCHER, sowie nach WOHL und NEUBERG (B. 33, 3108) durch längeres Stehen der essigsauren Lösung (24 bezw. 36 Stunden) bei 38 bis 40° langsam abgeschiedene Osazon krystallisirt aus einem Gemische von 96 procentigem Alkohol und 10 procentigem Pyridin in glänzenden gelblichen Blättchen vom Smp. 169°, der bei wiederholtem Umkrystallisiren bis 179° steigt. Nach LINTNER tritt es jedoch, je nach der Schnelligkeit der Krystallisation und der Art eines etwa zugesetzten Fällungsmittels, in zwei Formen auf, nämlich in blassgelben, atlasglänzenden Blättchen vom Smp. 169 bis 170°, oder in tiefgelben Prismen vom Smp. 177 bis 180°. Es löst sich ziemlich leicht in heissem Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, fast gar nicht aber in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren; stärkere Schwefelsäure löst es mit grüner Farbe. Die ätherische Lösung scheidet auf Bromzusatz ein rothes Pulver ab, das aus dem Bromhydrate eines Bromides besteht (LINTNER a. a. O.); starke Salzsäure führt das Osazon in ein Chlorhydrat über, das in rothgelben Blättern vom Smp. 155° krystallisirt (PICKEL, A. 232,231). Nach PECHMANN (B. 30, 2461) ist auch ein Osotetrazon, $C_{14}H_{12}N_4$, gewinnbar, dessen dunkelrothe, fast schwarze Blätter bei 152° schmelzen, und sich in heissem Alkohol und Aceton leicht lösen.

Glykolose-Benzylphenyl-Osazon,

$$C_{28}H_{26}N_4 \text{ oder } \begin{array}{l} CH = N.N\langle{}^{C_6H_5}_{C_7H_7} \\ | \\ CH = N.N\langle{}^{C_6H_5}_{C_7H_7} \end{array},$$

krystallisirt nach RUFF und OLLENDORFF in hellgelben Nadeln vom Smp. 197,5° (B. 33, 1809).

Auf die nämliche Weise wie das Phenyl-Osazon stellten WOHL und NEUBERG (a. a. O.) noch dar:

das Glykolose-Diphenyl-Osazon, $\begin{array}{l} CH = N.N(C_6H_5)_2 \\ | \\ CH = N.N(C_6H_5)_2, \end{array}$

vom Smp. 207°, und

das Glykolose-p-Nitrophenyl-Osazon,

$$\begin{array}{l} CH = N.NH(C_6H_4.NO_2) \\ | \\ CH = N.NH(C_6H_4.NO_2). \end{array}$$

Mit 60 procentigem Alkohol ausgekocht und einigemal aus der Lösung in heissem Pyridin durch Toluol ausgefällt, krystallisirt es in flimmernden, hellrothen Nadeln, die bei etwa 290° erweichen, bei 311° unter Gasentwickelung schmelzen, und in

allen üblichen Lösungsmitteln fast unlöslich sind; es löst sich aber in heissem Nitrobenzol, Anilin, Pyridin, Chinolin und Benzonitril, und schiesst aus diesem in schönen Sternen scharlachrother Nadeln an. Mit alkoholischem Kali entsteht die von BAMBERGER (B. 32, 1806) beobachtete tiefblaue Lösung.

Glykolose-di-Thiosemicarbazon,

$$\begin{array}{l} CH = N.NH = CS.NH_2 \\ | \\ CH = N.NH = CS.NH_2, \end{array}$$

ist nach NEUBERG und NEIMANN (B. 35, 2054) identisch mit dem entsprechenden Derivate des Glyoxals, und liefert auch wie dieses eine sehr charakteristische Silberverbindung.

Glykolose-Amidoguanidin. Ein Condensationsproduct aus Glykolose und dem Nitrate dieser Base erwähnt STEINDORFF (Z. Ph. 42, 647).

Glykolose-Cyanhydrin. Mit Blausäure verbindet sich Glykolose jedenfalls zum Nitrile der Glycerinsäure, $CH_2OH.CHOH.CN$, doch ist dieser Vorgang noch nicht näher untersucht. Durch Einwirkung von Blausäure und Ammoniak oder von Cyanammonium erhielten FISCHER und LEUCHS (C. 1902, 762) das zuerst von CRAMER (J. pr. I, 96, 75) aus dem Seidenleim hergestellte Serin, das als α-Amino-Glycerinsäure, $CH_2OH.CH(NH_2).COOH$, zu betrachten ist.

Nachweis. Glykolose giebt, wie viele andere Zuckerarten, eine Farbenreaction mit α-Naphtol, die nach NEUBERG (H. 31, 564; Z. 51, 271) am besten in folgender Art erhalten wird: man unterschichtet eine Mischung von 0,5 ccm der verdünnten wässerigen Lösung und eines Tropfens kaltgesättigter alkoholischer α-Naphtollösung vorsichtig mit 1 ccm reinster concentrirter Schwefelsäure, wobei an der Berührungszone ein violetter Ring (und in Anwesenheit von Spuren salpetriger Säure zugleich ein hellgrüner Saum) auftritt; mischt man durch Schütteln, und verhütet eine starke Temperatursteigerung durch Eintauchen in Wasser, so entsteht eine rothe bis blauviolette Lösung, deren Spectrum eine totale Absorption des rothen und violetten Theiles, und vorübergehend einen schmalen Streifen zwischen den Linien *D* und *E* aufweist.

Zur Erkennung der Glykolose ist in Folge seiner höchst charakteristischen Eigenschaften ihr p-Nitrophenyl-Osazon vorzugsweise geeignet (WOHL und NEUBERG a. a. O.).

2. Triosen und Methyl-Triosen.

Die Entstehung zuckerähnlicher, stark reducirend wirkender und angeblich auch gährungsfähiger Substanzen aus Glycerin ist zwar schon seit längerer Zeit bekannt, war jedoch früher niemals eingehender erforscht und zumeist ganz irrthümlich gedeutet worden. Es erhielten z. B. derartige Stoffe: VAN DEEN (C. 63, 501) durch Oxydation auf elektrolytischem Wege und mittelst Salpetersäure, DE VRIES (Dissert. 1862) durch Einwirkung von Ozon, KOSMANN (C. 77, 47) beim Stehen von Glycerin mit blanken Eisenstreifen an der Luft, PRIBYTEK (C. 81, 214) durch Oxydation mit Salpetersäure, ZINNO (C. 88, 999), sowie WELMANS (C. 95, 15) durch Oxydation mit Kaliumpermanganat oder Hydroperoxyd, und GRIMAUX (C. r. 105, 1175) durch Oxydation mittelst Salpetersäure oder Platinmohr.

Genauere Untersuchungen stellten erst FISCHER und TAFEL an (B. 20, 1089 und 3384; 21, 2634; 22, 97 und 106), wobei sie anfangs Glycerin mit Salpetersäure, später Glycerin mit Brom und Soda, und schliesslich Bleiglycerat (aus Bleihydroxyd und Glycerin frisch dargestellt) mit Bromdampf behandelten. Löst man nach ihrer Vorschrift 10 Theile Glycerin und 35 Theile Krystallsoda in 60 Theilen warmen Wassers, kühlt auf 10° ab, fügt 15 Theile Brom hinzu, säuert nach einer halben Stunde mit Salzsäure an, zerstört das freie Brom durch schweflige Säure, und neutralisirt genau mit Natron, so erhält man einen farblosen, in Wasser, Alkohol und Aether löslichen Syrup, der nicht süss schmeckt, beim Erwärmen Karamelgeruch entwickelt, und starkes Reductionsvermögen zeigt, das aber beim Eindampfen erheblich abnimmt, vielleicht in Folge von beginnender Polymerisation.

Aus der Thatsache, dass Blausäure aus dem so bereiteten, anfangs als „Glycerose“, später als „Rohglycerose“ bezeichneten Syrup zwei Nitrile erzeugt, deren Verseifung anscheinend etwas normale Trioxybuttersäure, $CH_2OH.CHOH.CHOH.COOH$ (s. bei d-Fructose), dagegen viel Trioxyisobuttersäure, $(CH_2OH)_2 = C(OH).COOH$, giebt, sowie aus der bei Berührung mit verdünntem Alkali eintretenden Condensation zu α-Acrose (i-Fructose) und β-Acrose, folgerten schon die genannten Forscher, dass die Rohglycerose nicht einheitlicher Natur sei, sondern verschiedene Mengen der isomeren Triosen enthalte, und zwar neben wenig Glycerin-Aldehyd (der in den beiden stereoisomeren Formen

$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ COH \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ COH \end{array}$$

auftreten kann) einen überwiegenden Antheil Dioxyaceton

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2OH. \end{array}$$

PILOTY und RUFF (B. 30, 1656), die auf Rohglycerose Hydroxylamin einwirken liessen, kamen zu dem nämlichen Schlusse, und PILOTY bestimmte später die Menge des vorhandenen Dioxyacetons zu etwa 58 Proc. (B. 30, 3163).

Die Annahme der Präexistenz des Glycerin-Aldehydes in jener Rohglycerose erwies sich jedoch nach WOHL und NEUBERG (B. 33, 3095) als eine unzutreffende, und auch für die Erklärung der Acrose-Bildung nicht erforderliche; ebenso nämlich wie dies LOBRY DE BRUYN (B. 28, 3078) für die höheren Zucker nachgewiesen hat (s. weiter unten), so gehen auch bei den Triosen in alkalischer Lösung die beiden Formen, Aldosen und Ketosen, leicht theilweise in einander über, so dass in einer alkalischen Lösung stets, wenn auch oft nur vorübergehend, beide anwesend sein können. Der erwähnte Uebergang erfolgt entweder unmittelbar durch Verschiebung einer OH-Gruppe, oder es tritt, wie bei anderem Anlasse auch FISCHER annahm (B. 28, 1149), ein ungesättigter Alkohol

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ C.OH \\ \| \\ C.OH \\ | \\ H \end{array}$$

als Zwischenproduct auf, und ergiebt, durch Anlagerung und Wiederabspaltung eines Molecüles Wasser, einerseits

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ C{<}^{OH}_{OH} \\ | \\ H, \end{array} = H_2O + \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ C{<}^{O}_{H} \end{array}$$

d. i. Glycerin-Aldehyd, andererseits

$$
\begin{array}{l}
CH_2OH \\
| \\
C{<}^{OH}_{OH} \\
| \\
H.C.OH \\
| \\
H
\end{array}
= H_2O +
\begin{array}{l}
CH_2OH \\
| \\
C = O \\
| \\
CH_2OH,
\end{array}
$$

d. i. Dioxyaceton.

Das quantitative Verhältniss dieser beiden Isomeren kann also je nach den Umständen der Reaction und je nach der verflossenen Zeitdauer ein sehr verschiedenes sein, und ist, in einem gegebenen Augenblicke bestimmt, nicht dafür beweisend, dass das gleiche Verhältniss von Anfang an bestand, oder dass überhaupt das eine oder andere Isomere von Beginn an anwesend war; so z. B. entsteht unter den von FISCHER und TAFEL eingehaltenen Umständen thatsächlich primär nur Dioxyaceton (s. unten).

Da also die ursprünglich „Glycerose" genannte Substanz ein Gemenge von wechselnder Beschaffenheit darstellt, so empfiehlt es sich, ihr diesen Namen nicht weiter zu ertheilen; sie kann allenfalls „Rohglycerose" heissen. Mit Glycerose ist besser die Aldo-Triose, also der eigentliche Glycerin-Aldehyd, zu bezeichnen und mit Dioxyaceton die isomere Keto-Triose. Wie bereits erwähnt, vermag die Glycerose in zwei stereoisomeren Formen aufzutreten, die gleich grosses, aber entgegengesetzt gerichtetes optisches Drehungsvermögen zeigen, und als d- und l-Glycerose anzusprechen sind; näheres über diese und ähnliche Constitutions- und Configurationsfragen kann jedoch erst später im Zusammenhange erörtert werden. Ein Gemisch gleicher Theile beider Glyceroseformen bildet die optisch inactive d-l-Glycerose, die bisher allein in reinem Zustande bekannt ist.

I. Die Aldo-Triosen.

A. Die inactive Glycerose (d-l-Glycerose).

Darstellung. Zur Darstellung reiner Glycerose ging WOHL (B. 31, 1796 und 2394) ursprünglich vom Acroleïn $CH_2 = CH.COH$ aus, und führte dieses, durch successive Einwirkung von alkoholischer Salzsäure, Alkali, unterchloriger Säure und Kaliumcarbonat, in die Acetale des β-Chlor-Propionaldehydes, $CH_2Cl.CH_2.CH(O.C_2H_5)_2$, des Acroleïnes $CH_2:CH.CH(O.C_2H_5)_2$, des Oxychlor-Propionaldehydes, $CH_2Cl.CHOH.CH(O.C_2H_5)_2$, und

der Glycerose, $CH_2OH . CHOH . CH(O . C_2H_5)_2$, über. Letzterer Körper kann aber einfacher durch directe Oxydation des Acroleïn-Acetales gewonnen werden. Zu diesem Zwecke suspendirt man nach WOHL und NEUBERG (B. 33, 3095) 100 g Acroleïn-Acetal durch Centrifugiren in 900 g Wasser, setzt bei 2 bis 3° C. binnen 2$^1/_2$ Stunden $^5/_4$ der theoretischen Menge sechsprocentiger Kaliumpermanganatlösung tropfenweise und unter stetem starkem Umrühren zu, kocht auf, saugt den Niederschlag ab und wäscht ihn aus, setzt Pottasche (etwa 1 kg auf je 1 Liter) zu, bis alles Glycerose-Acetal abgeschieden ist, hebt das Öl ab, zieht dessen Reste mittelst Aether aus, und lässt über geglühter Pottasche trocknen und verdunsten. Das so gewonnene Acetal zerfällt, wenn es bei gewöhnlicher Temperatur zwei Tage mit 10 Theilen $^1/_{10}$-n-Schwefelsäure stehen bleibt, glatt in Alkohol und Glycerose; man fällt die Schwefelsäure vorsichtig mit Baryt und dessen Reste mit Kohlensäure, concentrirt das Filtrat im Vacuum bei 35 bis 40° und lässt den Syrup über Schwefelsäure im Exsiccator stehen, wobei binnen einigen Wochen, beim Einrühren von Impfsplittern aber schon in zwei bis drei Tagen, völlige Krystallisation erfolgt.

Nach LOBRY DE BRUYN und ADRIANI (R. 17, 258; C. 98 b, 964) soll man reine Glycerose auch durch Erhitzen von Dibromacroleïn (0,68 g) mit Wasser (200 g) unter Rückflusskühlung auf dem Wasserbade erhalten; neben etwas Bromwasserstoff, der sich mittelst Bleicarbonat und Silberoxyd entfernen lässt, entstehen hierbei gemäss der Gleichung

$$\begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ CHBr \\ | \\ COH \end{array} + 2\,H_2O = 2\,HBr + \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ COH \end{array}$$

angeblich fast 97 Proc. reiner Glycerose.

Erwärmt man Glycerin (1 Mol.) mit Hydroperoxyd (1 Mol.) und einer Spur Ferrosulfat, so tritt unter heftiger, oft bis zum Aufkochen gehender Reaction Oxydation zu Glycerose ein, neben der nur noch geringe Mengen Dioxyaceton nachweisbar sind (FENTON und JACKSON, N. 75, 1; 78, 187). Beim Erhitzen von Glycerin mit Quecksilberchlorid auf 160° wird ebenfalls vorwiegend Glycerose gebildet, die aber mit gechlorten Producten und Acroleïn verunreinigt ist (FONZÈS-DIACON, Bl. III, 13, 862); gleichmässiger und glatter erfolgt die Oxydation beim Stehen von Glycerin mit Sublimat- oder Eisenchloridlösung im Sonnenlichte

(ARCHETTI, Chz. 26, 255). Endlich entsteht Glycerose nach STONE und MAC-COY (Am. 15, 656) auch bei der Elektrolyse ganz schwach alkalischer Glycerinlösung bei 20° mit einem Strome von nur 0,1 Ampère; arbeitet man in saurer Lösung oder mit stärkeren Strömen, so beobachtet man tiefere Zersetzungsproducte, namentlich auch Acroleïn. — Versuche, Glycerin mittelst Diazoniumsalzen zu Glycerose zu oxydiren, führten nicht zum Ziele (HANTZSCH und VOCK, B. 36, 2062).

Eigenschaften. Die Glycerose hat die Formel $C_3H_6O_3$, d. i. $CH_2OH.CHOH.COH$, und bildet ein weisses, zuckerähnliches, schwach süsses, nicht hygroskopisches Pulver, oder, aus 40procentigem Methylalkohol krystallisirt und im Vacuum über Phosphorsäure-Anhydrid getrocknet, Sterne farbloser spitziger Nadeln, die bei 138° unter Verbreitung von Karamelgeruch schmelzen. In Wasser ist sie ziemlich, in Alkohol und Methyl-Alkohol etwas, in Aether gar nicht löslich; in frisch bereiteter wässeriger Lösung zeigt sie die doppelte Moleculargrösse, $(C_3H_6O_3)_2$, vielleicht der Formel

$$\begin{array}{l} CH_2OH.CH\text{——}CHOH \\ \quad\quad\quad O< \quad\quad >O \\ \quad\quad\quad\quad CHOH.CH.CH_2OH \end{array}$$

entsprechend, geht aber, beim Stehen allmählich und beim Erwärmen rasch, in den monomolecularen Zustand über; möglicherweise ist diese Tendenz der Aneinanderlagerung zweier Molecüle jener der Bildung von γ-Lactonen, z. B. $R.CH.(CHOH)_2.CHOH$, (CH und CHOH über O verbunden)

bei den höheren Zuckerarten analog. Nach LOBRY DE BRUYN und ADRIANI (a. a. O.) ist auch reiner concentrirter Glycerose-Syrup nach mehrtägigem Stehen nicht mehr ganz wasserlöslich, vermuthlich in Folge eingetretener Polymerisation, deren Verlauf jedoch nicht näher untersucht ist.

Optisches Drehungsvermögen besitzt die d-l-Glycerose nicht.

Die Reduction wird voraussichtlich Glycerin ergeben, die Oxydation zunächst die einbasische inactive Glycerinsäure, $CH_2OH.CHOH.COOH$, und weiterhin die zweibasische Tartronsäure, $COOH.CHOH.COOH$; bei der Einwirkung von Brom erhielten WOHL und NEUBERG die erstere, jedoch nicht in ganz glatter Weise (B. 33, 3102).

Glycerose zeigt bereits in der Kälte kräftiges Reductions-

vermögen, z. B. gegen Kupfer- und Silberlösung; welche Producte ihre Oxydation hierbei liefert, ist nicht bekannt.

Schon in Berührung mit sehr verdünnten Alkalien erleidet die Glycerose Condensation; lässt man 10 g mit 100 ccm einprocentiger Kalilösung bei 0° neun bis zehn Tage stehen, so zeigt die Lösung in der Kälte kein Reductionsvermögen mehr, und enthält als Hauptproduct β-Acrose (s. diese), die in Form ihres Osazones isolirt werden kann (Wohl und Neuberg, a. a. O.). Bei Anwendung anderer Condensationsmittel sollen nach Loew (Chz. 21, 243 und 718; 23, 542) noch andere Zuckerarten (Formose, Morfose, Lycerose?) entstehen, doch sind diese nur mangelhaft charakterisirt; auch ist es fraglich, ob sie wirklich der Glycerose ihren Ursprung verdanken, da Loew von „Rohglycerose" ausging (s. unten).

Auf die theilweise Umlagerung von Glycerose in Dioxyaceton unter dem Einflusse der Alkalien ist bereits weiter oben hingewiesen worden. Die Entstehung von Methylglyoxal, $CH_3.CO.COH$, aus Glycerose und Alkali, sowie die Erklärung dieser Entstehung durch einfache Abspaltung von 1 Mol. Wasser sind in gleicher Weise zweifelhaft (Pinkus, B. 31, 31).

Gährung. Fischer und Tafel hatten angegeben, dass der frisch bereitete Glycerose-Syrup durch Bierhefe in Gährung versetzt werde; nach Wohl (B. 31, 1800) und Emmerling (B. 32, 544) ist dies aber ein Irrthum, der vielleicht auf Anwesenheit einer durch Condensation entstandenen gährungsfähigen Hexose zurückzuführen ist.

Verbindungen. Glycerose-Diäthylacetal, $CH_2OH.CHOH.CH(O.C_2H_5)_2$, wird nach Wohl (B. 31, 1796; 33, 3095) erhalten, indem man 10 g Glycerose mit 100 ccm absoluten Alkohols, der ein Procent Salzsäure gelöst enthält, bei 0° bis zum Verschwinden des Reductionsvermögens stehen lässt (etwa fünf Tage), hierauf mit Bleicarbonat schüttelt, das Filtrat im Vacuum verdunstet, und den vom Wasser befreiten Rückstand im Vacuum fractionirt; unter 27 mm Druck destillirt das Acetal bei 136° über, und bildet einen dicken, farblosen Syrup von brennendem Geschmacke, der sich leicht in Wasser und Alkohol löst, und bei zweitägigem Stehen mit zehn Teilen $^1/_{10}$-n-Schwefelsäure fast quantitativ gespalten wird.

Glycerose-Chlorhydrin. Als solches aufzufassen ist der Oxychlor-Propionaldehyd, $CH_2OH.CHCl.COH$, den Wohl und Neuberg aus seinem Diäthylacetale isolirten (B. 33, 3102).

Glycerose-Phloroglucid. Diese höchst charakteristische Verbindung erhielten WOHL und NEUBERG gemäss der Gleichung

$$C_3H_6O_3 + 2C_6H_6O_3 = H_2O + C_{15}H_{16}O_8,$$

indem sie Lösungen von je 1 Mol. Glycerose und 2 Mol. Phloroglucin mit 10 bezw. 20 Theilen warmen Wassers mischten, nach dem Erkalten zwei bis drei Tropfen Schwefelsäure zusetzten, den nach neun bis zehn Stunden in Form farbloser, glänzender Blättchen abgeschiedenen Niederschlag absaugten, mit Wasser, Alkohol und Aether wuschen, und im Vacuum über Schwefelsäure trockneten. Die Substanz färbt sich bei 200° orangegelb, ist bei 280° noch nicht geschmolzen, löst sich wenig in heissem Wasser, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, etwas in heissem Alkohol, ziemlich leicht in Aceton, Eisessig, Essigester und Pyridin, und gar nicht in Aether und Ligroin; von Natronlauge wird sie leicht aufgenommen, und die Flüssigkeit reducirt dann heisse Kupfer- oder Silberlösung. Ueber die Anwendung des Phloroglucides zum Nachweise der Glycerose s. unten.

Glycerose-Oxim, $CH_2OH.CHOH.CH = N.OH$; zur Darstellung dieser Verbindung trägt man nach WOHL und NEUBERG in eine aus 7,7 g salzsaurem Hydroxylamin bereitete chlorfreie, alkoholische Hydroxylaminlösung 8 g fein vertheilte Glycerose ein, lässt nach vorsichtigem Lösen im Wasserbade zwei Tage stehen, verdunstet im Vacuum über Schwefelsäure, und sodann über Phosphorsäureanhydrid bei 75°. Das so gewonnene Oxim, $C_3H_7O_3N$, ist ein farbloses, neutrales, bitter schmeckendes Oel, das sich leicht in Wasser, Alkohol und Pyridin, nicht aber in Aether löst, und heisse Kupfer-, Silber- und Quecksilberlösungen energisch reducirt. Ammoniakalischer Bleiessig fällt eine Verbindung, $C_3H_7O_3N + 3PbO$, die, im Vacuum getrocknet, ein rein weisses Pulver darstellt, das sich beim Erhitzen gelb färbt, bei 100° wie Feuerschwamm verglimmt, und unter glänzender Lichterscheinung verbrennt.

Das Oxim spaltet schon beim Kochen mit concentrirter Sodalösung Blausäure ab und ergiebt dabei Glykolose, die als solche nachgewiesen werden kann, wenn man sie durch entsprechende Versuchsbedingungen vor weiterer Zersetzung schützt (B. 33, 3106).

Glycerose-Methylphenyl-Hydrazon,

$$CH_2OH.CHOH.CH = N_2 \lt \begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}.$$

Dampft man die concentrirte wässerige Lösung von 0,9 g Glyce-

rose mit einer alkoholischen Lösung von 1,2 g des Hydrazines binnen zwei Stunden im Wasserbade bei 50 bis 60° zum Syrup ein, so erstarrt dieser beim Reiben mit einem Glasstabe zu einer festen Masse, die man mit Ligroin wäscht und aus 60 procentigem Alkohol umkrystallisirt. Aus einem Gemische von Benzol und Ligroin erhält man die Verbindung in farblosen, glänzenden Platten oder langen Nadeln, die bei 120° schmelzen und sich bei 220° unter Gasentwickelung zersetzen, und sich kaum in kaltem Wasser, Ligroin und Aether, leicht in heissem Wasser, Aceton, Benzol, Toluol und Essigsäure, und sehr leicht in heissem Pyridin lösen; heisse FEHLING'sche Lösung wird kräftig reducirt. Ein Methylphenyl-Osazon entsteht bei weiterem Kochen mit dem Hydrazin nicht (NEUBERG, B. 35, 964), da sekundäre aromatische Hydrazine die Gruppe CHOH.COH nicht weiter zu oxydiren vermögen.

Glycerose-Diphenyl-Hydrazon,

$$CH_2OH.CHOH.CH = N_2 < \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix},$$

wird ebenso dargestellt, und bildet Nadeln vom Smp. 133° (WOHL und NEUBERG, B. 33, 3095).

Glycerose-Phenyl-Osazon,

$$CH_2OH.C(N_2H.C_6H_5).CH(N_2H.C_6H_5),$$

entsteht nach FISCHER und TAFEL (a. a. O.) und nach WOHL und NEUBERG beim Kochen von Glycerose mit Phenylhydrazin, sowie in geringerer Menge, aber in viel reinerem Zustande, auch schon beim dreitägigen Stehen der essigsauren Lösung bei 38 bis 40°. Es krystallisirt aus Benzol in concentrisch gruppirten, länglichen oder prismatischen, glänzenden, gelben Blättern, die rasch erhitzt bei 132° schmelzen, und sich gegen 170° unter Gasentwickelung zersetzen; in heissem Wasser ist es schwer, in heissem Benzol ziemlich, und in Alkohol, Aether, Essigester, Aceton und Eisessig sehr leicht löslich, und wirkt in der Wärme stark reducirend.

Glycerose-p-Bromphenyl-Osazon,

$$CH_2OH.C(N_2H.C_6H_4Br).CH(N_2H.C_6H_4Br),$$

wird bei dreitägigem Stehen der essigsauren Lösung bei 44° ebenfalls sofort rein gewonnen; es bildet Krystalle vom Smp. 168°, löst sich nicht in Ligroin, wenig in heissem Wasser und Schwefelkohlenstoff, ziemlich gut in heissem Alkohol und Methylalkohol, sehr leicht in Aether, Aceton, Essigester, Benzol, Toluol, Eisessig und Pyridin, und reducirt FEHLING'sche Lösung.

Glycerose-Blei wird aus Glyceroselösung durch ammoniakalischen Bleiessig als weisses, sich an der Luft gelblich färbendes Pulver gefällt (Wohl und Neuberg, a. a. O.).

Nachweis. Glycerose zeigt im Allgemeinen sämmtliche Reactionen der einfacheren Aldehyde, unter anderem auch die Schiff'sche Reaction (A. 140, 131), das ist Rothfärbung einer kalten, durch schweflige Säure entfärbten Fuchsin-Lösung.

Reactionen mit α-Naphtol, Orcin und Phloroglucin finden gleichfalls statt (Neuberg, H. 31, 564; Z. 51, 271). Die Anstellung der α-Naphtol-Reaction erfolgt ebenso wie bei der Glykolose, die der Orcin-Reaction geschieht am besten in nachstehender Weise: Man fügt zu einigen Cubikcentimetern rauchender Salzsäure soviel verdünnte Glyceroselösung, dass der Salzsäuregehalt der Mischung 18 Proc. beträgt, setzt etwas Orcin zu, und erwärmt allmählich; es tritt eine erst rothe, dann violette und blaugrüne Färbung ein, und schliesslich scheiden sich blaugrüne Flocken ab, deren blaugrüne amylalkoholische Lösung einen charakteristischen Absorptionsstreifen zwischen den Linien *C* und *D* des Spectrums erkennen lässt, wobei ein Theil des Gelben noch sichtbar bleibt.

Zur Vornahme der Phloroglucin-Probe fügt man der wie oben bereiteten salzsauren Lösung soviel Phloroglucin bei, dass in der Wärme etwas davon ungelöst bleibt, und erhitzt dann vorsichtig, wobei kirschrothe Färbung eintritt und langsame Ausscheidung eines dunkeln Farbstoffes stattfindet; schüttelt man diesen nach dem Erkalten mit Amylalkohol aus, so zeigt das Spectrum der rothen Lösung einen Absorptionsstreifen zwischen *D* und *E*, der aber gerade bei der Glycerose viel schwächer und undeutlicher hervortritt als bei den meisten anderen Zuckerarten.

Weit empfindlicher und charakteristischer ist die Phloroglucin-Reaction in der Form von Wohl und Neuberg (B. 33, 3095). Man versetzt einige Tropfen der $^1/_4$-procentigen Glyceroselösung mit 0,5 ccm kalt gesättigter Phloroglucin-Lösung nebst einer Spur Schwefelsäure, und taucht das Gemisch kurze Zeit in heisses Wasser, wobei sofort ein flockiger Niederschlag entsteht; bei noch grösserer Verdünnung ist nur eine milchige Trübung wahrzunehmen.

Nach Rimini giebt, wie viele andere Aldehyde, auch die Glycerose eine Reaction mit Benzolsulfon-Hydroxamsäure, $C_6H_5SO_2.NHOH$, die in schwach alkalischer Lösung in Benzolsulfinsäure, $C_6H_5.SO_2H$ und NOH, zerfällt, welches letztere von der Glycerose unter Bildung charakteristischer Hydroxamsäuren gebunden wird. (C. 1901 b, 99).

B. Die Links-Glycerose (l-Glycerose).

Unter dem Einflusse gewisser Mikroben, namentlich Tyrothrix tenuis, Bacillus mesentericus vulgaris, und Bacillus subtilis, soll nach PÉRÉ (C. 96 b, 711) aus Glycerin, Glykose, Stärke, Rohrzucker und Maltose mit wechselnder, je nach der Natur des Zuckers und der Nährlösung verschiedener Geschwindigkeit, l-Glycerose gebildet werden.

Der bisher von den Nebenproducten nicht völlig befreite und nicht rein gewonnene Körper ist ein heller Syrup und löst sich in Wasser leicht zu einer linksdrehenden Flüssigkeit; die Reduction mit Natriumamalgam lässt unter anderem Isopropylalkohol, Allylalkohol und Aceton entstehen; Alkalien wirken zersetzend, und Säuren verändern die Substanz derartig, dass sie fuchsinschweflige Säure röthet, was sie im ursprünglichen Zustande nicht vermag. Sie giebt ein zersetzliches Hydrazon, während ein charakteristisches Osazon nicht dargestellt werden konnte.

Ihre Individualität und Beschaffenheit ist demnach noch als eine durchaus fragwürdige zu bezeichnen.

Die Abscheidung der l- (und der d-) Glycerose aus der d-l-Glycerose auf chemischem Wege ist bisher nicht gelungen; vielleicht lässt sie sich nach NEUBERG (B. 36, 1192) mit Hülfe von optisch-activen Hydrazinen bewerkstelligen, die sich, wie z. B. das l-Menthyl- oder das Amylphenyl-Hydrazin, mit nur je einer der isomeren Formen verbinden.

C. Die Rechts-Glycerose (d-Glycerose).

Diese Modification der Glycerose ist bisher noch unbekannt; als ihr Oxydationsproduct ist die rechtsdrehende d-Glycerinsäure zu betrachten, die FRANKLAND und FREW bei der Vergährung des inactiven glycerinsauren Calciums mittelst des Bacillus aethaceticus gewannen (S. 59, 96; 63, 296).

II. Die Keto-Triosen.

A. Das Dioxyaceton.

Darstellung. Dass die Rohglycerose von FISCHER und TAFEL nach PILOTY und RUFF (B. 30, 1656), sowie nach WOHL und NEUBERG (B. 33, 3095) ursprünglich ausschliesslich, und auch später noch ganz vorwiegend Dioxyaceton enthält, ist bereits

oben erwähnt worden. Dioxyaceton allein wird auch nach HJELT und SIVEN (B. 21, 3189) aus symmetrischem Dibromaceton, $CH_2Br.CO.CH_2Br$, mittelst Alkali erhalten, ferner nach KALISCHER (B. 28, 1521) aus symmetrischem Diamidoaceton, $CH_2(NH_2).CO.CH_2(NH_2)$, mittelst Silbernitrites, nach HARRIES (B. 36, 1936) aus Glycerin mittelst ozonisirten Sauerstoffes, und nach CIAMICIAN und SILBER (B. 34, 1532; 35, 3594) aus einer alkoholischen Lösung von Glycerin und Chinon beim Stehen im Sonnenlichte, wobei das Chinon zu Chinhydron reducirt wird, und zwar ganz vorzugsweise unter dem Einflusse des blauen Lichtes.

In reiner krystallisirter Form und in guter Ausbeute (30 Proc.) gewinnt man es, wie BERTRAND fand, am leichtesten durch Vergährung einer fünf- bis sechsprocentigen Glycerinlösung mittelst des im Essiggute sehr verbreiteten Bacterium xylinum (C. r. 126, 842 und 984), während Mycoderma aceti das Glycerin nicht zu oxydiren vermag (BERTRAND und SAZERAC, C. r. 132, 1504); man unterbricht die Gährung, sobald das Reductions-Vermögen der Flüssigkeit nicht mehr zunimmt (anderenfalls tritt unter weiterer Oxydation wieder Zersetzung ein), presst ab, concentrirt das Filtrat im Vacuum, lässt den Rückstand einige Stunden mit fünf bis sechs Theilen Alkohol und zwei Theilen Aether stehen, dampft die Alkoholätherlösung ein, saugt die krystallinische Masse ab, und wäscht sie mit absolutem Alkohol.

Aehnlich wie Bacterium xylinum wirkt nach SAZERAC (C. r. 137, 90) auch eine andere, ebenfalls zuweilen im Essiggute vorkommende, aber von der genannten völlig verschiedene Bacterie.

Aus Traubenzucker entsteht Dioxyaceton nach BORDAS und JOULIN (C. r. 126, 1050) vorübergehend bei der Vergährung einer mit Nährstoffen versetzten Lösung durch den, in umgeschlagenen algerischen Weinen vorkommenden Bacillus roseus vini, sowie durch einen zweiten, den genannten häufig begleitenden Bacillus. Durch verwandte Mikroben wird nach BERTRAND (C. r. 133, 887) auch der Mannit zu Dioxyaceton vergohren; BERTHELOT (A. Ch. III, 50, 369) hatte irrthümlicher Weise Testikel-Gewebe statt der ihm anhaftenden Bacterien für das wirksame Agens dieser Reaction angesehen und ihr Product für Fructose gehalten; einer ähnlichen Täuschung erlag DE VRIES, der Pankreas-Gewebe zur Anwendung brachte (Dissert. 1863).

Die vollständige Synthese des Dioxyacetons gelang zuerst PILOTY (B. 30, 1656 und 3161), und zwar ausgehend vom Nitro-Isobutyl-Glycerin, das sich leicht in Dioxyaceton-Oxim überführen

lässt (s. dieses); bei Behandlung mit Brom liefert letzteres gemäss der Gleichung

$$2\,CH_2OH.C \equiv NOH.CH_2OH + 2\,Br_2 + H_2O = N_2O + 4\,HBr + 2\,CH_2OH.CO.CH_2OH$$

fast quantitativ Dioxyaceton. Man löst 10 g Oxim in 100 g Wasser, fügt unter Umschütteln 15 g Brom so langsam bei, dass die Temperatur nicht über 40° steigt, erwärmt vier Minuten im Wasserbade auf 40°, behandelt nach dem Abkühlen mit Bleicarbonat und Silberoxyd und sodann mit Schwefelwasserstoff, concentrirt bei 30° im Vacuum, nimmt den farblosen und klaren Syrup in 30 ccm absoluten Alkohols auf, setzt in kleinen Antheilen 90 ccm Aether zu, löst den Niederschlag (dessen weisse Flocken bald zu einem Syrup gerinnen) in wenig Alkohol, fällt mit drei Volumen Aether, concentrirt die vereinigten alkoholisch-ätherischen Filtrate im Wasserbade, und lässt den farblosen Syrup über Schwefelsäure im Vacuum zwölf Stunden krystallisiren.

Eigenschaften. Das von Piloty und später von Bertrand rein dargestellte Dioxyaceton hat die Formel $C_3H_6O_3$, d. i. $CH_2OH.CO.CH_2OH$, und tritt nach Bertrand in zwei Modificationen auf: 1. Beim Stehen des Syrupes über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur erhält man Aggregate durchsichtiger, harter, süss und kühlend schmeckender langer Spiesse und flacher prismatischer Tafeln, die nach Piloty dem monoklinen, nach Bertrand dem hexagonalen Systeme angehören; sie sind in kaltem Wasser leicht löslich, in Ligroin unlöslich, in Alhohol, Aether und Aceton in der Kälte fast unlöslich, bei Siedehitze aber beinahe unbegrenzt löslich (ohne sich jedoch beim Erkalten wieder abzuscheiden), und zeigen bei der kryoskopischen Untersuchung der frisch bereiteten wässerigen Lösung die doppelte Moleculargrösse, $(C_3H_6O_3)_2$, nach Wohl und Neuberg (a. a. O.) vermuthlich

$$O\!\!<\!\!\begin{array}{l}CH_2OH.C(OH).CH_2\\CH_2\quad\ C(OH).(CH_2OH)\end{array}\!\!>\!\!O.$$

2. Beim Erhitzen geht diese krystallisirte Modification, unter Entstehung einer oft wochenlang flüssig bleibenden Schmelze, in eine amorphe über, die schon in kaltem Alkohol, Aether und Aceton leicht löslich ist, und das einfache Moleculargewicht, $C_3H_6O_3$, zeigt; der nämliche Uebergang findet auch unter dem Einflusse von Wasser statt, und zwar tritt in beiden Fällen für jede bestimmte Temperatur auch ein bestimmter Gleichgewichts-Zustand zwischen der krystallisirten und amorphen Modification ein.

Das nach PILOTY's Vorschrift dargestellte Dioxyaceton zeigt daher keinen festen, sondern einen zwischen 68 bis 75° schwankenden Schmelzpunkt, bezüglich dessen aber auch noch die eigenthümlichen Polymerisations-Verhältnisse des Dioxyacetons in das Spiel kommen mögen. Beim Stehen reinen Syrupes und beim Erkalten reiner absolut alkoholischer Lösung tritt nämlich Polymerisation zu einer krystallinischen Masse kleiner Stäbchen ein, die nach vorherigem Sintern bei 155° schmelzen, und deren wässerige Lösung heisse FEHLING'sche Lösung reducirt; beim Concentriren von Dioxyaceton-Lösung im Vacuum bei 65 bis 70° erhält man hingegen eine weisse, feste, stärkeähnliche Masse, die in heissem Wasser wenig, in absolutem Alkohol gar nicht löslich ist, von verdünnten Säuren aber aufgenommen wird, und erst dann FEHLING'sche Lösung reducirt.

Optisches Drehungsvermögen besitzt das Dioxyaceton nicht.

Die Reduction mit Natriumamalgam ergiebt quantitativ Glycerin (PILOTY a. a. O.). Beim Erwärmen in schwefelsaurer oder essigsaurer Lösung im Wasserbade entsteht viel Methyl-Glyoxal (PINKUS B. 31, 31). Bereits in der Kälte zeigt Dioxyaceton kräftiges Reductions-Vermögen, das etwa jenem des Traubenzuckers gleichkommt.

Verdünnte Alkalien wirken in ähnlicher Weise condensirend wie bei Glycerose, und bedingen eine theilweise Umlagerung des Dioxyacetons in diese; beim Stehen glycerose-freier „Roh-Glycerose“ wird aber, nach WOHL und NEUBERG, die durch das Alkali entstehende Glycerose nicht etwa angehäuft, sondern sofort weiter oxydirt und zerstört; die als Product der Condensation nachweisbaren Acrosen können also ihren Ursprung offenbar auch aus dem Dioxyacetone allein nehmen (B. 33, 3099). Die Entstehung von Formose, Morfose und Lycerose nach LOEW (a. a. O.) ist wie bei der Glycerose so auch beim Dioxyacetone zweifelhaft.

Beim Erwärmen des Dioxyacetones in alkalischer Lösung wird Methyl-Glyoxal gar nicht oder nur in sehr kleiner Menge gebildet (PINKUS, a. a. O.).

Gährung. Anfänglichen Vermuthungen entgegen ist Dioxyaceton nicht vergährbar (PILOTY, B. 30, 3161; EMMERLING, B. 32, 544), und zwar weder mittelst gewöhnlicher Hefe, noch mit Saccharomyces pastorianus, ellipsoïdeus, oder Schizosaccharomyces Logos oder Pombe; nach längerem Erwärmen scheint zwar zuweilen eine schwache Gährung einzutreten, doch dürfte diese

auf vorherige Bildung einer Hexose unter dem condensirenden Einflusse alkalisch reagirender Salze beruhen.

Verbindungen. Diäthyl-Dioxyaceton

$$\begin{array}{l} CH_2.O(C_2H_5) \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2.O(C_2H_5) \end{array}$$

erhielt GINTL (M. 15, 803) durch trockene Destillation des Calciumsalzes der Äthylglykolsäure; es ist ein bei 189 bis 194° siedendes Oel von aromatischem Geruche und süsslich brennendem Geschmacke, löst sich in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform, wird aus der wässerigen Lösung durch Kaliumcarbonat wieder abgeschieden, reducirt alkalische Kupferlösung und ammoniakalische Silberlösung (unter Spiegelbildung), verbindet sich mit Natriumbisulfit, und liefert ein öliges Hydrazon. Identisch mit diesem Aether ist der von GRIMAUX und LEFÈVRE (C. r. 107, 914) sowie von ERLENBACH (A. 269, 14) aus Aethoxacetyl-Oxacetsäure-Ester dargestellte.

Dioxyaceton-Amin, $CH_2OH.CH(NH_2).CH_2OH$, entsteht bei der Reduction von Dioxyaceton-Oxim (s. dieses) mit Aluminiumsulfat und Natriumamalgam; sein Sulfat ist eine amorphe, stark hygroskopische Masse, sein Chlorhydrat bildet Sterne spitzer, lancettähnlicher Blättchen vom Smp. 95 bis 97°, ist wenig zerfliesslich, und löst sich leicht in absolutem Alkohol.

Dioxyaceton-Oxim. Diese Verbindung, die in grosser Menge aus Rohglycerose und alkoholischem Hydroxylamin erhältlich ist, gewannen PILOTY und RUFF (B. 30, 1656) aus dem Nitro-Isobutyl-Glycerin, $(CH_2OH)_3 = C.NO_2$, das nach HENRY durch Condensation von Formaldehyd mit Nitromethan entsteht (C. r. 121, 120). In neutraler Lösung mit Natriumamalgam reducirt, geht dieses in tertiäres Isobutylglyceryl-β-Hydroxylamin über, das bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd 50 bis 60 Proc. der theoretischen Ausbeute an Dioxyaceton-Oxim liefert:

$$(CH_2OH)_3 = C.NH(OH) + 2O = H_2O + H.COOH$$
$$+ CH_2OH.C(= N.OH).CH_2OH.$$

Das Oxim krystallisirt in Drusen spitzer Pyramiden vom Smp. 84°, schmeckt süsslich, löst sich leicht in Wasser und Methylalkohol, reichlich in Alkohol und Aceton, und wenig in Aether, zerfällt beim Kochen mit Säuren in Hydroxylamin und Dioxyaceton, wird durch Natriumamalgam und Aluminiumsulfat zu Dioxyacetonamin, durch Natriumamalgam und Eisessig aber hauptsächlich zu Isopropylamin, $(CH_3)_2.CH.NH_2$, reducirt, giebt

mit Phenylhydrazin Glycerosazon (s. unten), und reducirt heisse FEHLING'sche Lösung.

Dioxyaceton-Phenyl-Osazon. Mittelst Phenylhydrazines liefert Dioxyaceton, $CH_2OH.CO.\overset{*}{C}H_2OH$, das nämliche Osazon wie Glycerose, $CH_2OH.\overset{*}{C}HOH.COH$, indem jedesmal an dem mit $\overset{*}{C}$ bezeichneten Kohlenstoffatome Oxydation eintritt; diese sehr bemerkenswerthe Reaction erfolgt, wie FISCHER und TAFEL (a. a. O.) zeigten, in ganz gleicher Weise auch bei allen höheren Zuckerarten, so dass aus der Darstellung eines bestimmten Osazones allein ein Schluss auf die Aldosen- oder Ketosennatur des Ausgangsmateriales nicht gezogen werden kann.

Dioxyaceton-Methylphenyl-Osazon. Während, wie oben erwähnt, Glycerose beim Kochen mit viel Methylphenyl-Hydrazin kein Osazon liefert, scheidet Dioxyaceton ein solches schon beim Stehen in der Wärme mit Leichtigkeit ab; die secundären aromatischen Hydrazine vermögen nämlich zwar die Gruppe, $CO.CH_2OH$, der Ketosen, nicht aber die Gruppe, $CHOH.COH$, der Aldosen zur Osongruppe, $CO.COH$, zu oxydiren, und führen daher allein die Ketosen, nicht aber die isomeren Aldosen in Osazone über (NEUBERG, B. 35, 964). Das Methylphenyl-Osazon des Dioxyacetons, $C_{17}H_{20}N_4O$, bildet gelbe, bei 127 bis 130° unter Zersetzung schmelzende Nadeln, und ist unlöslich in kaltem Wasser und Ligroin, löslich in heissem Alkohol, Aceton, Essigester und Benzol, und leicht löslich in Pyridin.

Natriumdisulfit-Verbindung. Beim Zusatze sauren Natriumsulfites, $NaHSO_3$, zu einer concentrirten wässerigen Dioxyaceton-Lösung entsteht eine Verbindung $C_3H_7O_6SNa$, die aus heissem Weingeist in Sternen feiner Nadeln krystallisiert (PILOTY, B. 30, 3161).

Nachweis. Dioxyaceton reagirt mit α-Naphtol, Orcin und Phloroglucin ähnlich wie Glycerose, ausserdem aber auch in der für die Ketosen charakteristischen Weise mit Resorcin (NEUBERG, H. 31, 364; Z. 51, 271); zur Anstellung dieser Reaction versetzt man am besten eine Spur der Zuckerlösung mit 2 ccm eines Gemisches gleicher Theile rauchender Salzsäure und Wasser, fügt einige Krystalle Resorcin zu, und erwärmt, wobei tiefrothe Färbung eintritt und allmählich ein braunrother, in Alkohol mit dunkelrother Farbe löslicher Niederschlag ausfällt.

Zum Nachweise von Glycerose neben Dioxyaceton bedient man sich der Phloroglucin-Reaction in der von WOHL und

NEUBERG ausgearbeiteten Gestalt, da sie in dieser Form beim Dioxyaceton nicht eintritt (B. 33, 3095).

Zur Trennung von Dioxyaceton und Glycerose, z. B. in der Rohglycerose, löst man nach NEUBERG (B. 35, 964) 10 g dieses Productes nebst 22 g Methylphenyl-Hydrazin in 25 ccm absoluten Alkohols, fügt 22 ccm Essigsäure von 50 Proc. bei, und lässt zwei Tage bei 37° stehen; es fällt nur das Methylphenyl-Osazon des Dioxyacetones aus, dessen braunrothe Nadeln man absaugt und zweimal aus heissem Alkohol von 40 Proc. umkrystallisirt.

III. Die Methyl-Triosen.

A. Die Methyl-Glycerose.

Auf analoge Weise wie das Acroleïn in Glycerose (s. oben) verwandelten WOHL und FRANK (B. 35, 1904) den Croton-Aldehyd, $CH_3.CH = CH.COH$, in β-Chlor-Butyracetal, $CH_3.CHCl.CH_2.CH(O.C_2H_5)_2$, Crotonacetal, $CH_3.CH = CH.CH(O.C_2H_5)_2$, Methyl-Glycerose-Acetal, $CH_3.CHOH.CHOH.CH(O.C_2H_5)_2$, und Methyl-Glycerose, $CH_3.CHOH.CHOH.COH$, die erste synthetisch gewonnene Methyl-Aldose.

Zur Darstellung der Methyl-Glycerose lässt man eine Lösung von einem Theile ihres Acetales (s. unten) in zehn Theilen $^1/_{10}$-n-Schwefelsäure drei Tage bei Zimmertemperatur stehen, neutralisirt mit reinem Barytwasser, behandelt mit Kohlensäure, und concentrirt das Filtrat im Vacuum, erst bei 25 bis 30° im Siedekolben, sodann im Exsiccator über Schwefelsäure; es hinterbleibt ein farbloser Syrup von der Zusammensetzung $C_4H_8O_3$, der süss mit bitterlichem Nachgeschmacke schmeckt, in Wasser und Alkohol leicht löslich ist, und FEHLING'sche Lösung etwa halb so stark reducirt wie Traubenzucker.

Methyl-Glycerose-Acetal, $C_8H_{18}O_4$, entsteht bei der Oxydation des Croton-Acetales mit Kaliumpermaganat, ist ein farb- und geruchloses, schwer bewegliches Oel von brennend bitterem Geschmacke, zeigt bei 17° das specifische Gewicht 1.0498 und bei 12 mm Druck den Siedepunkt 114 bis 116°, und ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform, Phenol und Petroleumäther.

Methylglycerose-Benzylphenyl-Hydrazon, $C_{17}H_{20}N_2O_2$, scheidet sich aus der alkoholischen Lösung der Componenten in farblosen Nadeln vom Smp. 116° ab, und löst sich leicht in kaltem

Alkohol, heissem Aether und heissem Benzol, schwierig aber in kaltem Aether und Benzol, sowie in heissem Essigester und Petroleumäther.

Methylglycerose-Phenyl-Osazon, $C_{16}H_{18}ON_4$, scheidet sich bei dreitägigem Stehen der Lösung der Componenten bei 37° in hellgelben Krystallen vom Smp. 175,5° ab, zersetzt sich unter Gasentwickelung bei 198°, und löst sich wenig in kaltem Benzol und Ligroin, leichter in kaltem Weingeist und absolutem Alkohol, und sehr leicht in heissem Benzol.

B. Die Trimethyl-Triose.

Zur Darstellung der Trimethyl-Triose, $C_6H_{12}O_3$ oder $\frac{H_3C}{H_3C}>C(OH).CHOH.CO.CH_3$, geht man nach Harries und Pappos (B. 34, 2979) vom Mesityloxyd, $\frac{H_3C}{H_3C}>C = CH.CO.CH_3$, aus. Zu einer gut gekühlten Lösung von 10 g dieser Verbindung in 20 ccm Aceton rührt man allmählich eine Lösung von 21,6 g Kaliumpermanganat in 40 ccm Wasser und 750 ccm Aceton zu, filtrirt vom Manganschlamme ab, behandelt mit Kohlensäure, bis alles Kaliumbicarbonat abgeschieden ist, concentrirt im Vacuum bei 28°, übersättigt mit Pottasche, schüttelt aus der Oelschicht die Trimethyl-Triose (etwa 60 Proc.) mit Aether aus, trocknet über Natriumsulfat, dunstet den Aether ab und fractionirt vorsichtig im Vacuum, wobei die Trimethyl-Triose unter 19 mm Druck bei 109° überdestillirt.

Sie ist ein hellgelber, nach Karamel riechender Syrup, hat bei 22° das specifische Gewicht 1,077, löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform und zerfällt beim Erhitzen theilweise in Aceton und Acetol (s. dieses bei Traubenzucker).

Das Hydrazon und Osazon sind dicke Oele.

Allem Anscheine nach ist die Trimethyl-Triose eine Ketose.

3. Tetrosen und Methyl-Tetrosen.

I. Die Aldo-Tetrosen.

A. Die Rechts-Erythrose (d-Erythrose).

Darstellung. Der bereits im Vorhergehenden erwähnten Wohl'schen Reaction gemäss kann man durch Abbau des Nitriles der d-Arabonsäure (s. diese) zu der d-Erythrose gelangen

(B. 26, 743): $C_4H_9O_4.CN = HCN + C_4H_8O_4$. Ein anderes Ausgangsmaterial ist nach RUFF (B. 32, 3672) das Calciumsalz der d-Arabonsäure. Man löst 50 g von diesem in 100 ccm Wasser, setzt 8 ccm Ferriacetat-Lösung und soviel Hydroperoxyd-Lösung zu, dass auf 1 Mol. der Säure (nicht des Salzes) 1,5 Atome Sauerstoff kommen, filtrirt (drei bis vier Stunden nachdem die Kohlensäure-Entwickelung aufgehört hat), concentrirt die Lösung im Vacuum bei 90° zum dicken Syrup, knetet diesen mit absolutem Alkohol aus, bis er pulverig wird, wiederholt dieses nöthigen Falles noch ein- oder zweimal unter Lösen in wenig Wasser, concentrirt die gesammten alkoholischen Auszüge im Vacuum, löst den Syrup in 100 ccm warmen absoluten Alkohols, kocht auf, um Reste Calciumformiat abzuscheiden, und verdunstet den Alkohol im Vacuum. Die farblose amorphe Masse der durch Oxydation der d-Arabonsäure entstandenen d-Erythrose führt man zur Reinigung in das Benzylphenyl-Hydrazon über, und zerlegt dieses mittelst Formaldehyd (s. unten); der verbleibende Zuckersyrup wird in Wasser gelöst und durch Verdunsten im Vacuum concentrirt.

Eigenschaften. Die d-Erythrose, $C_4H_8O_4$, der aus später im Zusammenhange zu erörternden Gründen die Constitution, $CH_2OH.CHOH.CHOH.COH$, und die Configuration,

$$\begin{array}{c} COH \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2OH, \end{array}$$

zugeschrieben werden muss, bildet einen farblosen Syrup, der über Phosphorsäure-Anhydrid zu einer weissen Masse eintrocknet; in Wasser und Alkohol ist sie leicht löslich, und zeigt in frisch bereiteter wässeriger Lösung für $c = 11{,}03$ die Drehung $\alpha_D^{20} = +1°$, die allmählich (in drei Tagen) beim Stehen der neutralen, und rasch (in zwei bis drei Stunden), jedoch unter theilweiser Zersetzung, beim Stehen der schwach sauren Lösung auf den constanten Betrag $\alpha_D^{20} = -14{,}5°$ zurückgeht.

Die Reduction mit Natriumamalgam ergiebt fast quantitativ optisch-inactiven und nicht spaltbaren Anti- oder Meso-Erythrit, $C_4H_{10}O_4$, vom Smp. 120°, der mit dem bekanntlich in der Natur weit verbreiteten völlig identisch ist.

Die Oxydation führt zunächst zu einer Trioxybuttersäure,

der einbasischen d-Erythronsäure, $CH_2OH.CHOH.CHOH.COOH$, und weiterhin zu der zweibasischen optisch-inactiven und nicht spaltbaren Anti- oder Meso-Weinsäure, $COOH.CHOH.CHOH.COOH$. Die d-Erythronsäure, die in geringer Menge auch bei der Oxydation von d-Fructose mit Quecksilberoxyd und Alkali entsteht (Börnstein und Herzfeld, B. 18, 3353; Z. 36, 42. Meusser, Dissert. 1901), auch beim Kochen von d-Glykosamin (s. dieses) mit Barytwasser gebildet wird (Orgler und Neuberg, H. 37, 407), und sich in manchen Syrupen und Melassen der Zuckerfabriken findet (Lippmann, D. Z. 11, 523), stellt man nach Ruff (a. a. O.) am besten aus dem rohen d-Erythrose-Syrupe dar. Man löst den aus 50 g d-arabonsaurem Calcium gewonnenen Zuckersyrup in 150 ccm Wasser, fügt allmählich 15 g Brom bei, kocht dieses nach 12 Stunden weg, behandelt die sofort durch Eis gekühlte Lösung mit Bleicarbonat, Silberoxyd und Schwefelwasserstoff, concentrirt im Vacuum bei 60°, löst den Syrup in 50 ccm heissem Wasser, giebt Brucin bis zur deutlich alkalischen Reaction zu, schüttelt dessen Ueberschuss nach dem Erkalten mittelst Chloroform aus, verdampft zum dünnen Syrup, setzt diesem 100 ccm heissen absoluten Alkohol zu, kühlt unter öfterem Umschütteln ab, und lässt die von den braunen Flocken abfiltrirte Lösung stehen; es krystallisirt das Brucin-Salz (s. unten), das man mittelst Knochenkohle und durch Umkrystallisiren aus wenig Wasser und zehn Theilen absoluten Alkohols reinigt und durch Baryt zerlegt.

Die von Börnstein und Herzfeld (a. a. O.), Herzfeld und Winter (B. 19, 340; Z. 36, 108), Herzfeld (Z. 37, 339), Hönig (B. 19, 171) und Ruff (a. a. O.) untersuchte freie d-Erythronsäure, $C_4H_8O_5$, bildet einen farblosen, dicken, linksdrehenden, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Syrup. Das neutrale Calciumsalz ist nach Ruff $(C_4H_7O_5)_2.Ca + 2H_2O$, während es nach Herzfeld $4H_2O$ enthält, von denen aber zwei schon beim längeren Stehen an der Luft oder über concentrirter Schwefelsäure entweichen; es lässt sich bei 100° trocknen, zersetzt sich aber schon bei wenig über 100° und zeigt für $c = 9{,}032$ $\alpha_D^{20} = +8{,}2°$. Aus concentrirter wässeriger Lösung durch viel absoluten Alkohol gefällt, bildet es weisse Krystalle und liefert, in alkoholischer Suspension mit Salzsäuregas behandelt, die Verbindung

$$[C_3H_4(OH)_3.COO.C_2H_5]_2.CaCl_2,$$

die in farblosen Nadeln krystallisirt; beim Kochen mit Kalkwasser geht das neutrale Calciumsalz in das basische $C_4H_6CaO_5$ über, das sich in weissen Flocken, die bei 100° wasserfrei werden,

abscheidet, und mit Kohlensäure wieder in das neutrale Salz und in Calciumcarbonat zerfällt. Ebenso erhält man aus dem neutralen Baryum-Salze, $(C_4H_7O_5)_2 . Ba + 2 H_2O$, das basische, $C_4H_6 BaO_5 + 2 H_2O$; es verliert ein Mol. Wasser bei 100°, ein zweites bei 130°, löst sich wenig in Wasser, gar nicht in Alkohol, und scheidet sich daher auch beim Versetzen einer alkoholischen Lösung der freien Säure mit alkoholischem Barythydrat ab. Die Verbindung $C_4H_6PbO_5$, sowie das Silber-, Kupfer-, Cadmium- und Zinksalz sind feine amorphe Niederschläge; das Brucinsalz, $C_4H_8O_5 . C_{23}H_{26}N_2O_4$, krystallisirt in gelben, bei 215° unter Zersetzung schmelzenden Prismen, löst sich leicht in Wasser und Weingeist, wenig in absolutem Alkohol, gar nicht in Aether, Aceton und Chloroform, und zeigt für $c = 3,99$ $\alpha_D^{20} = -23,5°$; ihm ähnlich, aber weniger krystallisationsfähig, ist das Strychninsalz. Ein Hydrazid, $C_{10}H_{14}O_4N_2$, entsteht bei 1½ stündigem Erwärmen der Säurelösung mit Phenylhydrazin im Wasserbade, krystallisirt aus heissem Essigester in Drusen prismatischer Blätter vom Smp. 128°, ist in Wasser und heissem Alkohol leicht löslich, und zeigt für $c = 3,548$ $\alpha_D^{20} = +17,5°$. Ein flüssiger, in Wasser unlöslicher Acetyläthyl-Ester der d-Erythronsäure ist ebenfalls bekannt, aber nicht rein dargestellt. — Beim Eindampfen der Säurelösung krystallisirt nicht die Säure selbst, sondern deren Lakton, $C_4H_6O_4$, das aus absolutem Alkohol in farblosen, derben Prismen vom Smp. 103° anschiesst, für $c = 8,0381$ die Drehung $\alpha_D^{20} = -73,3°$ zeigt, und durch Jodwasserstoff zu nicht näher untersuchten flüchtigen Säuren reducirt wird.

d-Erythrose reducirt in der Kälte langsam, beim Erwärmen sofort FEHLING'sche Lösung; welche Producte ihre Oxydation hierbei liefert, ist nicht bekannt.

Gährung. Der Gährung ist die d-Erythrose nach RUFF's Versuchen (a. a. O.) unfähig.

Verbindungen. Erythrose-Benzylphenyl-Hydrazon, $C_{17}H_{20}N_2O_3$, erhielt RUFF, indem er aus der alkoholischen Lösung der Componenten nach drei- bis vierstündigem Stehen den Alkohol im Vacuum verdunstete, dem in heissem Benzol gelösten Rückstande 1,5 Vol. Ligroin zusetzte, und das Filtrat krystallisiren liess. Das Hydrazon bildet lange, feine, beiderseits zugespitzte, weissliche, sehr biegsame Nadeln vom Smp. 105,5°, ist in Wasser und Ligroin fast unlöslich, in Aether und kaltem Benzol wenig löslich, in heissem Benzol und absolutem Alkohol leicht löslich, und zeigt für $p = 10,318$ in Alkohol von 95 Proc. die

Drehung $\alpha_D^{20} = -32^0$. Seine Zerlegung gelingt am leichtesten durch Erwärmen seiner Lösung in zwei Theilen frisch destillirten 40 procentigen Formaldehydes auf dem Wasserbade, wobei es in d-Erythrose und Formaldehyd-Benzylphenyl-Hydrazon zerfällt; nach 20 Minuten äthert man letzteres aus der Flüssigkeit aus, und concentrirt die verbleibende d-Erythrose-Lösung im Wasserbade, wo möglich im Vacuum. Näheres über diese, zuerst von HERZFELD ausgeführte Spaltung der Hydrazone mittelst Aldehyden s. bei l-Arabinose.

Erythrose-Phenyl-Osazon. Diese zuerst von FISCHER und LANDSTEINER (B. 25, 2549) isolirte Verbindung scheidet sich aus der verdünnten, wässerigen, mit Essigsäure und Phenylhydrazin versetzten Zuckerlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur binnen einiger Zeit theilweise aus, und bei längerem Erhitzen vollständig. Durch Waschen und Auskochen mit Wasser, sowie durch Ausziehen mit Aether oder heissem Benzol gereinigt, bildet das Osazon, $C_{16}H_{18}N_4O_2$, Büschel goldgelber, biegsamer, mikroskopisch feiner Nadeln, die, rasch erhitzt, bei 166 bis 168°, oder nach BERTRAND (C.r. 130, 1330) bei 174°, unter Zersetzung schmelzen; es löst sich kaum in heissem Wasser, etwas in Aether und heissem Benzol, leicht in Alkohol, Aceton und Eisessig, und wirkt in der Wärme reducirend. Nach RUFF und MEUSSER (B. 34, 1365) ist es optisch-inactiv; beim Aufbewahren tritt schon nach kurzer Zeit theilweise Zersetzung ein, weshalb die Prüfung der Verbindung stets gleich nach der Darstellung zu geschehen hat (RUFF und KOHN, B. 34, 1370).

Erythrose-p-Bromphenyl-Osazon, $C_{16}H_{16}Br_2N_4O_2$, erhielt BERTRAND (a. a. O.) in goldgelben Nadeln vom Smp. 195° zuerst aus d-Erythrulose (s. unten).

B. Die Links-Erythrose (l-Erythrose).

Darstellung. Die l-Erythrose, $C_4H_8O_4$, oder

$$\begin{array}{c} COH \\ | \\ HO—C—H \\ | \\ HO—C—H \\ | \\ CH_2OH, \end{array}$$

kann nach WOHL (B. 32, 3666) in Gestalt ihres Triacetates aus dem Tetracetate des l-Arabonsäure-Nitriles (s. dieses) gewonnen

werden, sowie in Gestalt ihrer Diacetamid-Verbindung (s. unten) aus dem l-Arabonsäure-Nitrile selbst. Nach RUFF und MEUSSER (B. 34, 1366) geht man vom l-arabonsauren Calcium aus, oxydirt dieses nach RUFF's Verfahren mit Hydroperoxyd und Ferriacetat, scheidet den Zucker zunächst als Benzylphenyl-Hydrazon ab, und spaltet dieses mittelst Formaldehyd, ganz so wie bei der Darstellung der l-Erythrose angegeben wurde.

Eigenschaften. Die so (auch nur in geringer Ausbeute) gewonnene l-Erythrose ist ein farbloser, süsser, stark reducirender Syrup und konnte bisher nicht zur Krystallisation gebracht werden. Nach WOHL ist α_D^{20} etwa $= +32{,}7^0$, nach RUFF und MEUSSER anfänglich $+2{,}4^0$ und constant $+21{,}5^0$; diese Differenz rührt vielleicht davon her, daß sich bei der Darstellung nach RUFF's und MEUSSER's Verfahren eine Formaldehyd-Verbindung des Zuckers bildet.

Die Reduction ergiebt inactiven Anti- oder Meso-Erythrit, die Oxydation zunächst eine Trioxybuttersäure, die einbasische l-Erythronsäure, und weiterhin die zweibasische inactive Anti- oder Meso-Weinsäure.

Die l-Erythronsäure wird durch Oxydation des rohen Zuckersyrupes mittelst Brom ganz ebenso wie die d-Erythronsäure dargestellt, doch bedient man sich zur Reinigung der Lösung allein des Silberoxydes. Die aus dem Brucinsalze abgeschiedene freie Säure ist ein farbloser, stark rechtsdrehender Syrup; das Brucinsalz, $C_6H_8O_5 . C_{23}H_{26}N_2O_4$, krystallisirt in weissen Prismen, die bei 212° unter Zersetzung schmelzen, ist leicht löslich in Wasser und Weingeist, wenig löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether und Chloroform, und zeigt für $p = 4{,}07$ und $8{,}99$ $\alpha_D^{20} = -28{,}4^0$ und $-30{,}7^0$. Ein Hydrazid, $C_{10}H_{14}O_4N_2$, scheidet sich bei $^1/_2$-stündigem Erhitzen im Wasserbade ab, und krystallisirt aus Essigester in farblosen Blättchen vom Smp. 127°. — Beim Eindampfen der freien Säure krystallisirt ihr Lakton, $C_4H_6O_4$, das aus absolutem Alkohol in farblosen Prismen von Smp. 104° anschiesst und für $p = 2{,}78$ $\alpha_D^{20} = +71{,}74^0$ zeigt.

Gährungsvermögen ist nicht vorhanden.

Verbindungen. Triacetyl-l-Erythrose, $C_4H_5(C_2H_3O)_3O_4$, erhält man aus der methylalkoholischen Lösung des Tetracetyl-l-Arabonsäure-Nitriles durch Behandeln mit etwas überschüssigem Silberoxyd und einer Spur Ammoniak, Fällen des im Filtrate verbleibenden Silbers mit Salzsäure, Neutralisiren mit Ammo-

niak, sofortiges Concentriren im Vacuum, und Umkrystallisiren der auf einer Thonplatte vom Syrup getrennten Krystalle aus Weingeist. Das Triacetat bildet schwach bittere Nadeln vom Smp. 134°, ist in kaltem Wasser wenig, in heissem und in anderen Lösungsmitteln leicht löslich, wirkt reducirend, und zersetzt sich in Berührung mit kalten Alkalien oder heissen verdünnten Säuren rasch unter Gelbfärbung.

l-Erythrose-Imid. Diese Verbindung, $C_8H_{15}O_6N$, oder

$$CH_2.CHOH.CHOH.CH\!-\!\underset{H}{N}\!-\!CH.CHOH.CHOH.CH_2,$$
(mit zwei O-Brücken: CH_2—O—CH jeweils ringförmig verbunden)

entsteht nach Wohl gemäss der Gleichung $2\,C_4H_8O_4 + NH_3 = 2\,H_2O + C_8H_{15}O_6N$, und krystallisirt beim Eindampfen einer ammoniak- oder ammoniumcarbonat-haltigen Erythrose-Lösung im Vacuum in weissen Schuppen vom Smp. 155°; sie schmeckt süss, reagirt schwach alkalisch, ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol und Aether, zeigt Multirotation (deren Betrag anfangs etwa sechsmal höher ist, als jener der constanten Drehung $\alpha_D = +136{,}3^0$), wird langsam beim Kochen mit Wasser, sofort beim Erhitzen mit Alkalien zersetzt (unter Ammoniakentwickelung), und reducirt Fehling'sche Lösung.

l-Erythrose-Diacetamid. Diese Verbindung erhielt Wohl bei der Behandlung von l-Arabonsäure-Nitril mit Silberoxyd in 20procentiger Ammoniaklösung, wobei Cyansilber abgespalten und l-Erythrose gebildet wird, die sich mit dem gleichzeitig entstehenden Acetamid vereinigt; sie krystallisirt aus Wasser oder Weingeist in Nadeln von der Zusammensetzung $C_8H_{16}N_2O_5$, schmilzt unter Zersetzung bei 210°, schmeckt schwach süss, ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether, und zeigt $\alpha_D = -7{,}9^0$.

l-Erythrose-Benzylphenyl-Hydrazon, $C_{17}H_{20}N_2O_3$, krystallisirt nach Ruff und Meusser (a. a. O.) in feinen, weissen, spitzen Nadeln vom Smp. 105°, löst sich leicht in heissem Benzol, und zeigt, in Alkohol von 95 Proc. gelöst, für $p = 5.318$ $\alpha_D^{20} = +32{,}8^0$.

l-Erythrose-Phenyl-Osazon, $C_{16}H_{18}N_4O_2$, scheidet sich bei 35° binnen zwei Tagen in fast reinem Zustande ab, und wird aus Wasser oder Benzol in gelben Krystallen vom Smp. 164° gewonnen; es ist optisch-inactiv und gleicht in jeder Hinsicht der d-Verbindung.

Nachweis. l-Erythrose reagirt nach NEUBERG (H. 31, 564) mit α-Naphtol, und (undeutlich) auch mit Phloroglucin, jedoch nicht in charakteristischer Weise.

C. Die inactive Erythrose (d-l-Erythrose).

Darstellung. Versuche von RUFF und MEUSSER (B. 34, 1366), d-l-Erythrose aus einem Gemische gleicher Theile d- und l-arabonsauren Calciums nach der für die einzelnen Isomeren bewährten Weise darzustellen, scheiterten daran, dass es bei keiner Temperatur und überhaupt unter keinen Umständen gelang, durch Krystallisation aus Benzol ein d-l-Benzylphenyl-Hydrazon zu erhalten, indem sich die Componenten stets wieder einzeln abschieden, oder unter Anwendung von Impfsplittern willkürlich zur Abscheidung gebracht werden konnten. Man vermag daher vorerst d-l-Erythrose nur durch Mischen gleicher Theile d- und l-Erythrose zu gewinnen, oder durch Reactionen, als deren Product ein solches Gemisch unmittelbar gebildet wird.

Zu diesen gehört anscheinend die Condensation der Glykolose durch verdünnte Alkalien (FISCHER und LANDSTEINER, B. 25, 2549; JACKSON, Pr. S. 15, 238), ferner die Oxydation des natürlichen Anti-Erythrites durch Salpetersäure (FISCHER und TAFEL, B. 20, 1990), durch Hydroperoxyd und Ferriacetat (FENTON und JACKSON, S. 75, 1; C. 99, 249), durch alkoholische Chinonlösung (CIAMICIAN und SILBER, B. 34, 1533), und durch Brom nebst Soda; die letztere Methode lässt, nach NEUBERG (H. 31, 564), jedenfalls neben gleichen Theilen d- und l-Erythrose auch noch die isomeren Ketosen entstehen (s. unten), und wahrscheinlich ist dies auch bei einigen der übrigen der Fall.

Ob ein nach JOHNSON (Am. 18, 214) im Birkengummi vorkommender Körper, $C_4H_6O_3$, ein dem Araban oder Xylan (s. diese) analoges Erythran vorstellt, und durch Hydrolyse in Erythrose übergehen kann, ist nicht näher untersucht.

Die, ausgehend von dem gleichfalls synthetisch darstellbaren Divinyl BERTHELOT's, $CH_2 = CH.CH = CH_2$, durch GRINER (C. r. 116, 723) bewirkte Synthese der Erythrite bedeutet zugleich auch eine solche der Erythrosen (s. weiter unten).

Eigenschaften. Die Reduction der d-l-Erythrose führt jedenfalls zum d-l-Erythrit, den MAQUENNE und BERTRAND durch Mischen gleicher Theile d- und l-Erythrit erhielten (C. r. 132, 1565); er bildet zerfliessliche, süss schmeckende Krystalle

vom Smp. 72°, ist in Wasser und Alkohol leichter löslich als seine Componenten (s. unten), und bildet ein krystallisirtes Tetracetat (Smp. 51°), Dibenzacetal (Smp. 220°), und Divaleracetal (Smp. 73°).

Die Oxydation der d-l-Erythrose ergiebt d-l-Erythronsäure, deren Lakton RUFF und MEUSSER, durch Versetzen der absolut-alkoholischen Mischung gleicher Theile des d- und l-Laktones mit etwas Aether, in derben Prismen vom Smp. 89—90° darstellten. Diese Säure ist nach RUFF (B. 32, 3674; 34, 1366) vermuthlich die nämliche, die LAMPARTER (A. 134, 160) und SELL (Z. ch. 1866, 12) bei der Oxydation des Anti-Erythrites, sowie HECHT und IWIG (B. 19, 1169 und 1561) und DAFERT (B. 19, 911) bei der Oxydation des Mannits mit Salpetersäure oder Platinmohr beobachteten, und die nach COLSON (C. r. 104, 13; Bl. II, 48, 52) auch durch Kochen von Crotonylen-Bromid mit Wasser, oder von Erythren-Bromid mit Kalilauge entsteht; das Reductions-Vermögen und die Bildung basischer Salze, die jener sogenannten „Erythroglycin-Säure“ zugeschrieben wurden, sind wahrscheinlich durch Beimischungen zu erklären.

Verbindungen. Eine d-l-Phenyl-Erythrose ist vermuthlich die Phenyl-Tetrose, $CH(C_6H_5)OH.CHOH.CHOH.COH$; diese erste, eine aromatische Gruppe enthaltende Zuckerart erhielten FISCHER und STEWART (B. 25, 2555) durch Reduction des Laktones der aus dem Zimtaldehyd-Cyanhydrin gewinnbaren Phenyltrioxybuttersäure oder Phenyltetronsäure, $CH(C_6H_5)OH.CHOH.CHOH.COOH$, als farblosen, in Wasser, Alkohol, und auch in Aether leicht löslichen, stark reducirenden Syrup. Die concentrirte wässerige Lösung liefert mit essigsaurem Phenylhydrazin sogleich das Osazon, $C_{16}H_{18}N_2O_3$, das anfangs ölig ausfällt, bald aber erstarrt; es bildet gelbliche Krystalle, die bei 154° unter Zersetzung und Gasentwickelung schmelzen, löst sich leicht in heissem Benzol, wenig in Wasser und Aether, wird von concentrirter Schwefelsäure zersetzt, und von kalter rauchender Salzsäure leicht aufgenommen, wobei jedoch Zerfall eintritt.

d-l-Erythrose-Benzylphenyl-Hydrazon kann, wie bereits angegeben, nur durch Mischen gleicher Theile der fertigen Componenten erhalten werden; ein solches Gemisch zeigt den Smp. 83°, während der Schmelzpunkt der Componenten 104 bis 105° ist (RUFF und MEUSSER, a. a. O.).

d-l-Erythrose-Phenyl-Osazon. Es krystallisirt aus Benzol in Büscheln gelber Nadeln vom Smp. 164°, löst sich wenig

in Wasser, leicht in Aether und heissem Benzol, sehr leicht in Alkohol, Aceton und Eisessig, und ist optisch-inactiv. Identisch mit ihm ist das Osazon, das FISCHER und TAFEL (B. 20, 1090) bei der Oxydation des Anti-Erythrites mit Salpetersäure, und FISCHER und LANDSTEINER (B. 25, 2553) bei der Condensation der Glykolose durch Alkalien gewannen; eine Zerlegung dieses Osazones in seine Componenten gelang FISCHER nicht (B. 27, 3200), so dass hier vielleicht eine wirkliche, der Traubensäure analoge racemische Verbindung, und kein blosses Gemisch vorliegt.

d-l-Erythrose-Methylphenyl-Osazon; eine solche Verbindung kann nach NEUBERG (B. 35, 2638) nicht erhalten werden, was die von FISCHER betonte Aldosen-Natur des Condensationsproductes aus Glykolose bestätigt.

Nachweis. Nach NEUBERG (H. 31, 564) reagirt die d-l-Erythrose mit α-Naphtol, und (undeutlich) mit Phloroglucin, ausserdem aber, wenn sie aus Anti-Erythrit durch Brom und Soda dargestellt wurde, auch mit Resorcin, so dass in diesem Falle unbedingt auch Ketosen zugegen sein müssen.

D. Die Links-Threose (l-Threose).

Darstellung. Dass ebenso wie aus dem Arabonsäure-Nitrile auch aus dem isomeren l-Xylonsäure-Nitrile (s. dieses) eine Tetrose gewinnbar sei, beobachtete zuerst MAQUENNE (C. r. 130, 1492), unterliess es aber, den aus seiner Acetamid-Verbindung abgespaltenen Zucker zu untersuchen; dass er eine eigenartige neue Tetrose sei, zeigten erst RUFF und KOHN (B. 34, 1370), und nannten ihn l-Threose; er hat die Zusammensetzung $C_4H_8O_4$, und die Configuration

$$\begin{array}{c} COH \\ HO—C—H \\ H—C—OH \\ CH_2OH. \end{array}$$

Ebenso wie aus l-Xylonsäure-Nitril, aber auch nur in geringer Ausbeute, erhält man die l-Threose durch Oxydation von l-xylonsaurem Calcium mit Hydroperoxyd und Ferriacetat bei 0°.

Eigenschaften. Die l-Threose ist bisher nur in syrupöser Form bekannt und konnte noch nicht zur Krystallisation gebracht werden.

Die Reduction mit Natriumamalgam ergiebt den von MAQUENNE

(a. a. O.), sowie von MAQUENNE und BERTRAND (C. r. 132, 1419) entdeckten l-Erythrit, $C_4H_{10}O_4$. Mit Hülfe seiner Benzal-Verbindung (s. unten) gereinigt, krystallisirt er aus Wasser in grossen durchsichtigen rhomboëdrischen Prismen, oder aus Alkohol in feinen glänzenden Nadeln vom Smp. 88°, die sich leicht in kaltem Wasser und heissem Alkohol lösen; die specifische Drehung beträgt für $p = 6$ und 20 in Wasser $\alpha_D = + 4{,}25$ und $4{,}33°$, und für $p = 5$ in Alkohol von 90 und 95 Proc. $\alpha_D = - 10{,}50$ und $11{,}50°$. Die Oxydation des l-Erythrites mit Salpetersäure liefert l-Weinsäure. Bei dem Acetyliren mit Essigsäure-Anhydrid und Chlorzink entsteht das Tetracetat, $C_4H_6(C_2H_3O)_4O_4$, ein bitterer, schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform löslicher Syrup, der für $p = 29$ in Chloroform $\alpha_D = + 21{,}6$ zeigt. Das Dibenzacetal, $C_4H_6(C_7H_6)_2O_4$, krystallisirt in feinen lichten Nadeln vom Smp. 231°, oder aus absolutem Alkohol (nach RUFF und KOHN) in weissen Prismen vom Smp. 205°, beginnt schon bei 200° theilweise zu sublimiren, und löst sich nicht in Wasser und nur schwierig in heissem 95 procentigem Alkohol (in 400 Theilen). Das Divaleracetal, $C_4H_6(C_5H_{10})_2O_4$, erhält man aus Alkohol in schönen Blättern vom Smp. 106°, die in Wasser kaum, in Alkohol leicht löslich sind.

Die Oxydation der l-Threose ergiebt zunächst die einbasische l-Threonsäure, und weiterhin jedenfalls l-Weinsäure; die erstere ist bisher nur in Gestalt eines Syrupes bekannt und ihre Salze krystallisiren nicht (RUFF und KOHN a. a. O.).

Verbindungen. l-Threose-Acetamid stellte MAQUENNE (C. r. 130, 1402) auf dem nämlichen Wege wie die analogen Erythrose-Verbindungen aus l-Xylonsäure-Nitril dar; es krystallisirt in farblosen, nicht zerfliesslichen Prismen vom Smp. 166°, und löst sich leicht in kaltem Wasser, wenig in Alkohol und gar nicht in Aether; durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure wird es hydrolysirt, und beim Verdunsten der mit Natron neutralisirten Lösung im Vacuum verbleibt l-Threose als dicker Syrup.

l-Threose-Benzylphenyl-Hydrazon, $C_{17}H_{20}N_2O_3$, ist nach RUFF und KOHN (a. a. O.) ziemlich löslich in Benzol und krystallisirt daraus schwierig und langsam in Nadeln vom Smp. 194,5°.

l-Threose-Phenyl-Osazon, $C_{16}H_{18}N_4O_2$, scheidet sich bei fünfstündigem Stehen der Lösung schon bei 15° in sehr reinem Zustande ab und ist, wie dies die (später im Zusammenhange abzuhandelnden) stereochemischen Verhältnisse voraussehen lassen, identisch mit dem d-Erythrose-Phenyl-Osazon.

E. Die Rechts-Threose (d-Threose).

Die d-Threose selbst ist bisher noch nicht dargestellt, bekannt ist aber ihr Reductions-Product, der d-Erythrit, $C_4H_{10}O_4$,

$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ \text{oder: } H—C—OH \\ HO—C—H \\ CH_2OH \end{array}$$

, den BERTRAND (C. r. 130, 1472) sowie MAQUENNE und BERTRAND (C. r. 132, 1419) bei der Reduction der d-Erythrulose, einer Keto-Tetrose, erhielten (s. diese). Der d-Erythrit krystallisirt in feinen rhomboëdrischen Nadeln vom Smp. 88 bis 89°, löst sich leicht in kaltem Wasser und heissem Alkohol, zeigt für $p = 5$ und 10 in Wasser $\alpha_D = - 4{,}40°$, für $p = 5$ in Alkohol von 90 und 95 Proc. $\alpha_D = + 10{,}10$ und 11,10, liefert ein krystallisirtes Dibenzacetal, Divaleracetal und Tetracetat, dessen Rotation für $p = 5$ in Chloroform $\alpha_D = - 19{,}28°$ beträgt, und gleicht in jeder Hinsicht dem l-Erythrit. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht jedoch d-Weinsäure.

II. Die Keto-Tetrosen.

A. Die Rechts-Erythrulose (d-Erythrulose).

Die Entstehung einer Ketose bei der Darstellung der d-Erythrose aus arabonsaurem Calcium mittelst Hydroperoxyd und Ferriacetat bemerkte bereits RUFF (B. 32, 3675) und stellte auch fest, dass sie bei der Oxydation der d-Erythrose mit Brom zu d-Erythronsäure grösstentheils unverändert erhalten bleibt, und ein mit dem d-Erythrosazon identisches Osazon liefert.

Eine einfache Darstellungsweise, die auch bessere Ausbeute ergiebt, fand jedoch erst BERTRAND (C. r. 130, 1330), indem er beobachtete, dass Anti-Erythrit, in vierprocentiger Lösung in Hefenabkochung, durch Bacterium xylinum zu d-Erythrulose, $C_4H_8O_4$, oder $CH_2OH.CO.CHOH.CH_2OH$, vergohren wird.

Der bisher nur in Syrupform erhaltene Zucker ist leicht löslich in Wasser, absolutem Alkohol und einer Mischung von Alkohol und einigen Volumen Aether, zeigt Rechtsdrehung, die anfangs geringer ist, bald nach dem Lösen aber stark zunimmt, und wirkt schon in der Kälte stark reducirend.

Bei der Reduction liefert die d-Erythrulose, wie ihre Formel

$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ H-\dot{C}-OH \\ \dot{C}O \\ \dot{C}H_2OH \end{array} \text{ erwarten lässt, } \begin{array}{c} CH_2OH \\ H-\dot{C}-OH \\ H-\dot{C}-OH \\ \dot{C}H_2OH \end{array} \text{ und } \begin{array}{c} CH_2OH \\ H-\dot{C}-OH, \\ HO-\dot{C}-H \\ \dot{C}H_2OH \end{array} \text{ also}$$

neben Anti-Erythrit zugleich d-Erythrit; aus dem Syrupe krystallisirt bei dem Einrühren von Impfsplittern der erstere aus, und aus der Mutterlauge lässt sich dann leicht d-Erythrit in Gestalt seines Dibenzacetales gewinnen.

Durch wässerige Bromlösung wird die d-Erythrulose nicht oxydirt.

Gährungsvermögen ist nicht vorhanden.

Eine Natriumdisulfit-Verbindung ist bekannt, aber nicht näher untersucht.

d-Erythrulose-Hydrazone bilden sich mit Leichtigkeit, konnten aber in Folge ihrer sehr grossen Löslichkeit bisher nicht krystallisirt erhalten werden.

d-Erythrulose-Phenyl-Osazon ist mit d-Erythrose-Osazon identisch und zwar aus den nämlichen Gründen, die für die Identität des Glycerose- und des Dioxyaceton-Osazones angeführt wurden.

B. Die inactive Erythrulose (d-l-Erythrulose).

Diese Zuckerart entsteht nach Neuberg (H. 31, 564) bei der Oxydation des Anti-Erythrits mit Brom und Soda neben d-l-Erythrose. Rein lässt sie sich nach Neuberg gewinnen (B. 35, 2627), indem man in eine lebhaft bewegte Lösung von 12,2 g Erythrit in 100 ccm Hydroperoxyd von 3,4 Proc. eine concentrirte Lösung von 10 g Ferrosulfat eintropft, nach mehrstündigem Stehen mit 5 bis 6 g Baryumcarbonat neutralisirt, bei 40° im Vacuum eindickt, den Rückstand einige Tage mit 150 ccm absolutem Alkohol stehen lässt und das Filtrat verdunstet. Es verbleibt ein gelblicher, stark reducirender Syrup, der mit Resorcin und mit Methylphenyl-Hydrazin reagirt.

Das i-Erythrulose-Methylphenyl-Osazon, $C_{18}H_{22}N_4O_2$, scheidet sich aus einer bis zu Beginn der Krystallisation bei 40°, und dann einen Tag bei Zimmertemperatur stehenden essigsauren Lösung der Componenten in gelben, schwach rothstichigen Nadeln ab, die frisch dargestellt bei 159° schmelzen, beim Aufbewahren

(ähnlich wie das Osazon der d-Erythrose) zersetzlich sind, und sich in organischen Solventien leicht lösen, namentlich in siedendem Benzol, Alkohol und Pyridin.

III. Die Methyl-Tetrosen.

A. Die Methyl-Tetrose.

Eine Methyl-Tetrose, $C_5H_{10}O_4$ oder $CH_3.C_4H_7O_4$, stellte zuerst FISCHER dar (B. 29, 1381), indem er das Tetracetat des Rhamnonsäure-Nitriles (s. dieses) nach WOHL's Verfahren mit ammoniakalischer Silberlösung behandelte und die entstandene Acetamid-Verbindung zerlegte, oder das Nitril unmittelbar mit fünfprocentiger Salzsäure im Wasserbade bis zur Lösung erwärmte. In anderer Weise gewinnt man den Zucker nach RUFF und KOHN (B. 35, 2362), indem man rhamnonsaures Calcium mit Hydroperoxyd und Ferriacetat behandelt, das Benzylphenyl-Hydrazon abscheidet (s. unten), und dieses mittelst Benzaldehyd oder Formaldehyd zerlegt.

In allen Fällen erhält man die Methyl-Tetrose als gelblichen, beständigen, sehr süssen, in Wasser und absolutem Alkohol leicht löslichen, stark reducirenden Syrup, der über Phosphorsäure-Anhydrid zu einer weissen amorphen Masse eintrocknet. In Alkohol von 96 Proc. gelöst, zeigt diese für $c = 9{,}47$ als anfängliche Drehung $\alpha_D^{20} = -30{,}5^0$, als constante (nach 40 Stunden) $\alpha_D^{20} = -16{,}35^0$; in wässeriger Lösung ist die constante Rotation $\alpha_D^{20} = -5{,}1^0$.

Die Methyl-Tetrose reagirt in jeder Hinsicht als Aldose. Bei der Reduction mit Natriumamalgam liefert sie einen bisher nicht rein dargestellten Methyl-Erythrit, vielleicht identisch mit jenem, dessen Chlor- und Bromhydrin MOKIEWSKY (C. 99, 590) aus Isopren gewann.

Die Oxydation des Zuckersyrupes mit Brom ergiebt zunächst Methyl-Tetronsäure, $C_5H_{10}O_5$, die sich aber so gut wie ausschliesslich in Gestalt ihres in wässeriger Lösung sehr beständigen und aus warmem Wasser leicht umkrystallisirbaren Laktones abscheidet. Das Lakton, $C_5H_8O_4$, krystallisirt in feinen Nadeln vom Smp. 120 bis 121°, löst sich etwas in Aceton, Chloroform und Benzol, leicht in Alkohol und Essigester, zeigt in wässeriger Lösung für $c = 5{,}9$ die nach zehn Minuten constante Drehung $\alpha_D^{20} = -47{,}5^0$, giebt beim Kochen mit Wasser nur Spuren der

freien Säure, geht aber beim Kochen mit Basen in deren Salze über: $(C_5H_9O_5)_2 . Ca$, $(C_5H_9O_5)_2 . Ba$ und $(C_5H_9O_5)_2 . Cd$ sind amorph, das in Lösung unbeständige Kupfersalz bildet dünne Nadeln, das Strychnin-, Cinchonin-, Morphin- und Brucin-Salz krystallisiren. Letzteres, $C_{23}H_{26}N_2O_4 . C_5H_{10}O_5 + H_2O$, bildet weisse Nadeln, die rasch erhitzt bei 150° unter Zersetzung schmelzen, und ist in Wasser leicht, in heissem Chloroform und absolutem Alkohol etwas, und in Aether, Essigester und kaltem Chloroform gar nicht löslich. Das Phenylhydrazid, $C_{11}H_{16}N_2O_4$, krystallisirt bei zweistündigem Erhitzen einer Lösung der Componenten auf dem Wasserbade in weissen, seidenglänzenden Blättern vom Smp. 169°, die sich leicht in Essigester lösen.

Bei weiterer Oxydation der Methyl-Tetrose oder der Methyl-Tetronsäure mit Salpetersäure entsteht d-Weinsäure.

Methyltetrose-Aethylmercaptal, $C_{19}H_{20}O_8S_2$, erhielten Ruff und Kohn durch Condensation von Methyl-Tetrose und Aethyl-Mercaptan mittelst verdünnter Salzsäure. Es bildet centimeterlange geruch- und geschmacklose, feine weisse Nadeln vom Smp. 109° und löst sich leicht in heissem Wasser und verdünnter Natronlauge.

Methyltetrose-Acetamid-Verbindung, $C_9H_{18}N_2O_5$, krystallisirt in farblosen, süss schmeckenden Prismen vom Smp. 196 bis 200°, ist in heissem Wasser leicht, in heissem Alkohol wenig löslich, wirkt nicht reducirend und zerfällt bei einstündigem Erwärmen mit fünf Theilen fünfprocentiger Salzsäure in ihre Componenten.

Methyltetrose-Benzylphenyl-Hydrazon, $C_{18}H_{22}O_3N_2$, scheidet sich aus der mit drei Volumen Wasser versetzten heissen alkoholischen Lösung der Componenten als allmählich erstarrendes Oel ab. Durch Aufstreichen auf Thon, Waschen mit Benzol und Ligroin und Umkrystallisiren aus heissem Benzol gereinigt, bildet es centimeterlange, weisse Nadeln vom Smp. 96 bis 97°, löst sich etwas in Wasser und Benzol, leicht in Alkohol und Aether, und zeigt für $c = 9{,}04$ in Alkohol von 96 Proc. α 20 $= -6{,}5°$ (für weisses Licht).

Methyltetrose-Phenyl-Osazon, $C_{17}H_{20}N_4O_2$, erhält man bei 1¼stündigem Kochen der Lösung, sowie beim Stehen der mit Wasser bis zur bleibenden Trübung versetzten heissen Lösung in wenig Alkohol. Es krystallisirt in feinen gelben Nadeln vom Smp. 173 bis 174°, ist in heissem Wasser und Aether etwas, in heissem Alkohol und Benzol leichter löslich, lässt sich aber auch mittelst

Pyridin nicht genügend reinigen, so dass die dunkle Färbung der Lösung die Bestimmung der Rotation verhindert.

Methyl-Tetrose giebt die Farben-Reactionen der Aldosen, z. B. die Violett-Färbung mit diazobenzolsulfosaurem Natrium.

B. Die Digitoxose.

Die Digitoxose, $C_6H_{12}O_4$, die die Zusammensetzung einer Dimethyl-Tetrose besitzt, bisher jedoch nicht bestimmt als solche charakterisirt ist, entsteht, nach KILIANI (B. 31, 2454), gemäss der Gleichung

$$\underset{\text{Digitoxin}}{C_{34}H_{54}O_{11}} + H_2O = \underset{\text{Digitoxigenin}}{C_{22}H_{32}O_4} + \underset{\text{Digitoxose}}{2\,C_6H_{12}O_4}$$

bei der Hydrolyse des Digitoxins, einer Substanz, die nach KILIANI nur in den Blättern der Digitalis-Arten vorkommt, in denen sie zuweilen noch von Digitophyllin (Methyl-Digitoxin) begleitet wird (A. ph. 233, 310 und 237, 458; A. ph. 235, 425). Andere Autoren, z. B. KELLER (Chz. 21, R. 134; C. 97, 1211) und CLOETTA (Chz. 25, R. 140; C. 1901, 1102) behaupten jedoch, dass Digitoxin auch in den Samen der Digitalis-Arten, und die nach KILIANI nur in diesen nachweisbaren Glykoside Digitalin und Digitonin auch in den Blättern vorhanden seien. Die Zusammensetzung aller dieser Stoffe, für deren Darstellung KILIANI verbesserte Vorschriften gab (B. 34, 3561), steht übrigens noch nicht endgültig fest.

Die Digitoxose krystallisirt aus kaltem Alkohol auf Zusatz einiger Volumina Aether in prächtigen Prismen und Tafeln vom Smp. 101°, und löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aceton; ihr Drehungsvermögen beträgt $\alpha_D = +46^0$.

Die Oxydation mit Silberoxyd ergiebt neben einer krystallisirten Säure viel Essigsäure, was auf Vorhandensein der Methyl-Gruppe hinweist und dafür spricht, dass die Digitoxose eine offene Kohlenstoffkette enthält und nicht, wie anfangs vermuthet wurde, eine Cyclose ist. Bei der Oxydation mit Brom scheint eine Aldonsäure zu entstehen, die ein amorphes, durch viel Aceton fällbares Calciumsalz liefert.

Digitoxose-Oxim, $C_6N_{13}NO_4$, krystallisirt in glänzenden Nadeln vom Smp. 102°, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether, und zersetzt sich beim Aufbewahren.

Digitoxose-Phenyl-Hydrazon und -Osazon konnten bisher nicht krystallisirt erhalten werden.

Digitoxose-Carbonsäure bildet sich bei der Verseifung des

Digitoxose-Cyanhydrines. Ihr Lakton, $C_7H_{12}O_5$, krystallisirt aus Weingeist in weissen Nadeln von Smp. 158° und giebt beim Kochen mit Calciumcarbonat das Calciumsalz der Säure, $(C_7H_{13}O_6)_2 . Ca$, das bei 100° im Vacuum zu einer weissen, amorphen Masse eintrocknet.

Erhitzt man Digitoxose mit reiner concentrirter Schwefelsäure und einprocentiger Eisenvitriol-Lösung, so färbt sich die Flüssigkeit nach 30 Minuten tiefblau, nach ein bis zwei Stunden blaugrün; das Oxim giebt diese Reaction nicht (KILIANI, A. ph. 233, 310; 234, 273 und 481; B. 31, 2454 und 32, 2206).

C. Die Apiose.

Die Apiose, $C_5H_{10}O_5$, die anfangs für eine Keto-Pentose gehalten, später aber als β-Oxymethyl-Tetrose

$$\begin{array}{r}CH_2OH\\ HOH_2C—\dot{C}(OH)\\ \dot{C}HOH\\ \dot{C}OH\end{array}$$

erkannt wurde, ist nach VONGERICHTEN (A. 318, 121; 321, 71) ein Bestandtheil des in der Petersilie vorkommenden Glykosides Apiin. Durch Einwirkung starker Säuren (nicht aber mittelst Hefen-Enzymen oder Emulsin) zerfällt dieses gemäss der Gleichung

$$\underset{\text{Apiin}}{C_{26}H_{28}O_{14}} + 2\,H_2O = \underset{\text{Apiose}}{C_5H_{10}O_5} + \underset{\text{d-Glykose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Apigenin}}{C_{15}H_{10}O_5},$$

während verdünnte Säuren es gemäss der Gleichung

$$\underset{\text{Apiin}}{C_{26}H_{28}O_{14}} + H_2O = \underset{\text{Apiose}}{C_5H_{10}O_5} + \underset{\text{d-Glykose-Apigenin}}{C_{21}H_{20}O_{10}}$$

hydrolysiren. Glykose-Apigenin kann dann durch stärkere Säuren, aber auch leicht durch Hefen-Enzyme oder Emulsin, weiter in d-Glykose und Apigenin zerlegt werden. Ursprünglich ist vermuthlich ein Disaccharid vorhanden, die Glyko-Apiose (s. diese), dessen Hydrolyse ebenfalls Apiose liefert.

Apiose ist ein lichtgelber Syrup, besitzt kein Drehungsvermögen, ist nicht gährungfähig, zeigt sich sehr empfindlich gegen verdünnte Säuren, die aber nicht wie bei den Pentosen (s. diese) Furol abspalten, und giebt bei der Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor Isovaleriansäure, was das Vorhandensein einer verzweigten Kohlenstoff-Kette bestätigt.

Bei der Oxydation mit Brom entsteht Apionsäure, $C_5H_{10}O_6$, als farbloser, saurer Syrup; das Calciumsalz ist amorph, das Natriumsalz aber krystallinisch, und auch das Phenylhydrazid, $C_{11}H_{16}O_5N_2$, krystallisirt aus Essigester in weissen Prismen vom Smp. 127°, die sich leicht in Wasser, schwierig in Alkohol und Essigester lösen.

Apiose-Phenyl-Osazon, $C_{17}H_{20}O_3N_4$, krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in gelben Nadeln vom Smp. 156°, und erleidet bei öfterem Umkrystallisiren aus Wasser theilweise Zersetzung.

Apiose-Bromphenyl-Osazon, $C_{17}H_{18}Br_2O_3N_4$, scheidet sich aus Alkohol in gelben Nadeln vom Smp. 209 bis 212° ab.

Zweiter Abschnitt.

Pentosen und Methyl-Pentosen.

I. Die Aldo-Pentosen.

A. Die Arabinose (Links-Arabinose, l-Arabinose, Arabose, Pektin-Zucker).

1. Vorkommen, Darstellung, Formel.

Vorkommen. Arabinose als solche darf nur selten als in der Natur unzweifelhaft nachgewiesen gelten, theils weil es an Methoden, sie mit Sicherheit abzuscheiden und zu bestimmen, mangelt oder doch bis in die jüngste Zeit mangelte, theils weil sie in vielen Fällen stets zusammen mit ihren Isomeren (namentlich mit l-Xylose) und auch noch mit anderen Zuckerarten auftritt, neben denen sie nicht leicht zu erkennen, und von denen sie nur schwer gänzlich zu befreien ist. Die Angaben z. B. über das Vorkommen kleiner Mengen eines Zuckers $C_5H_{10}O_5$ im sogen. Honigthau (WILEY, Am. 14, 380), in manchen Naturweinen (TOLLENS, B. 29, 1202), in Rübensamen (NESTLER und STOKLASA, N. Z. 39, 37), in der Alkoholschlempe, der Bierwürze, und vielleicht auch dem Biere (TOLLENS und GLAUBITZ, Chr. 21, R. 81; C. 98b, 968) können daher mit einiger Bestimmtheit nur auf „Pentosen“ im Allgemeinen bezogen werden, nicht aber auf Arabinose.

Das Nämliche gilt für das angebliche Vorhandensein von Arabinose im Blute der Menschen und Hunde (BIAL und BLUMENTHAL, Chr. 25, R. 177; LÉPINE und BOULUD, C. r. 133, 138); mit grösserer Wahrscheinlichkeit kann indessen angenommen werden, dass häufig kleine, seltener grössere Mengen Arabinose für sich oder neben anderen Zuckerarten in dem normalen Harne auftreten,

sowohl im menschlichen (SALKOWSKI, Chr. 18, R. 137 und 19, 157; SALKOWSKI und JASTROWITZ, C. 95 b, 178), als auch im thierischen, z. B. in dem der Kaninchen, der oft auch geringe Mengen von Pentosanen, d. i. anhydridartigen Abkömmlingen der Pentosen, enthält (NEUBERG und WOHLGEMUTH, B. 34, 1747).

Abnorme Harne, z. B. die mancher sog. Diabetiker, von Individuen, deren Athmung behindert wird und die Mangel an Sauerstoff leiden, von Hunden, die des Pankreas beraubt sind, oder mit Phloridzin gefüttert wurden, u. s. f., enthalten nicht selten auch merkliche Mengen Arabinose oder Pentose (KÜLZ und VOGEL, Biol. 32, 185; REALE und BOVERI, Ch. 19, R. 220). Die Annahme, dass diese Erscheinung, die eigentliche sogen. Pentosurie, in nahem Zusammenhange mit dem ächten Diabetes, mit Krankheiten des Pankreas oder der Nieren, und mit den Bestandtheilen der aufgenommenen Nahrung stehe, hat sich nicht bestätigt (SALKOWSKI, Chz. 19, 157; BIAL und BLUMENTHAL, Chz. 25, R. 177; BLUMENTHAL, C. 95 b, 685); insbesondere tritt nach SALKOWSKI (H. 27, 507) sowie nach BIAL und BLUMENTHAL (a. a. O.) Pentosurie nicht nothwendig nach Eingabe selbst grösserer Mengen Pentosen auf, und nach SALKOWSKI (a. a. O.) und LÜTHJE (Chz. 24, R. 112) auch nicht nach Verabreichung grösserer Mengen Pankreas an gesunde und diabetische Menschen und Hunde.

Dass in dieser Hinsicht gerade der Pankreas einer sorgfältigen Prüfung unterzogen wurde, ist darin begründet, dass er reichliche Mengen sogen. Nucleo-Proteïde enthält, Verbindungen verschiedener Eiweisskörper mit Nucleïnen (die selbst wieder aus Eiweisskörpern und Nucleïn-Säuren zu bestehen scheinen); bei tieferer Spaltung dieser, im Thier- wie im Pflanzenreiche weit verbreiteten Nucleoproteïde und ihrer Zersetzungsproducte entsteht nun unter anderem auch regelmässig eine Pentose, die man früher für l-Arabinose hielt und daher mit der Abscheidung dieses Zuckers im Harne in engen Zusammenhang brachte; da indessen spätere Forschungen NEUBERG's (B. 35, 1467) ergaben, dass die fragliche Organ-Pentose und überhaupt die Pentose der Nucleoproteïde nicht l-Arabinose ist, sondern l-Xylose (s. unten), so sind die einschlägigen Versuche und deren Deutungen hinfällig geworden.

Ausserordentlich häufig tritt Arabinose, bald für sich, bald zugleich mit Xylose und auch mit noch anderen Zuckerarten, bei der Hydrolyse verschiedener, im Pflanzenreiche ganz allgemein verbreiteter Stoffe auf, deren Erforschung jedoch bei weitem noch nicht endgültig abgeschlossen ist. In den meisten Fällen scheint

die Muttersubstanz der Arabinose eine zu den Pentosanen gehörige Gummiart, $C_5H_8O_4$, zu sein, die einige Autoren als Araban bezeichnen; doch tritt diese häufig in condensirter Form, gepaart mit anderen Gummiarten, oder als blosser Bestandtheil zusammengesetzter vegetabilischer Substanzen auf; in diesem Sinne spricht man von arabinose-bildenden oder -liefernden Gruppen.

Während man anfänglich das Vorkommen der „Pentosane“ genannten, anhydrid-artigen Derivate der Pentosen ohne weiteres für bewiesen ansah, sobald die untersuchten Substanzen gewisse, weiter unten zu besprechende Reactionen der Pentosen zeigten, nämlich bei der Destillation mit verdünnten Säuren Furol gaben, und bei der Einwirkung von Phenolen bestimmte Färbungen hervortreten liessen, machten zuerst CROSS und BEVAN (N. 65, 77; 71, 68. Am. 17, 286) darauf aufmerksam, dass diese Reactionen keineswegs ausschliesslich den Pentosen oder Pentosanen, sondern in ganz gleicher Weise, bald einzeln, bald gemeinsam, auch den sogen. „Furoiden“ zukämen, Körpern, die von den Pentosanen völlig verschieden, und in grosser Menge namentlich in gewissen Cellulosen und Cellulose-Derivaten enthalten seien.

Die Charakteristik dieser Derivate ist nur schwer zu geben, weil die Chemie der Cellulosen und die Eintheilungs-Principien der Cellulose-Gruppen zur Zeit noch an grossen Unsicherheiten leiden. An dieser Stelle sei, ohne noch weiter unten zu erörternde Einzelheiten zu berühren, nur erwähnt, dass TOLLENS (B. 34, 1434) vier Hauptgruppen annimmt: 1. Die eigentlichen Cellulosen; 2. Hydratisirte Cellulosen, wie Hydrocellulosen und Hemicellulosen, die nicht reducirend wirken; 3. Cellulosen mit Carboxyl-Gruppen; sie umfassen u. a. die sogen. Pektinsäuren, die sogen. Acid-Cellulosen, die BUMCKE und WOLFFENSTEIN bei der Oxydation von Cellulose mit Hydroperoxyd erhielten (B. 32, 2493), sowie gewisse Umwandlungsproducte der Cellulosen und Oxycellulosen durch Alkalien; 4. Cellulosen, die Carboxyl- und zugleich auch Aldehyd- oder Keton-Gruppen führen, daher reducirend wirken, Osazone geben, und in Alkali löslich sind, wie z. B. die sogen. Hydral-Cellulosen BUMCKE's und WOLFFENSTEIN's, das Oxybassorin aus Traganth von HILGER und DREYFUS (B. 33, 1178), und namentlich die Oxycellulosen.

Letztere sind aber, — mögen sie gemäss den Vorschriften von SACC (A. ch. VI, 25, 218), VIGNON (Bl. III, 19, 791; C. r. 136, 818 und 898), und Anderen, aus Holz, Baumwolle und dergleichen, mittelst Salpetersäure, Brom, Kaliumchlorat, Kaliumpermanganat,

Chlorkalk u. s. f. dargestellt sein —, nach den übereinstimmenden Untersuchungen von BUMCKE und WOLFFENSTEIN (a. a. O.), FABER und TOLLENS (B. 32, 2589), NASTUKOFF (B. 33, 2237; 34, 721 und 3589; Z. Ph. 39, 253), TOLLENS (B. 34, 1431), und auch LUNGE und BEBIE (Z. any. 1901, 511), niemals einheitlicher Natur, sondern scheinen, soweit sie überhaupt in reinem Zustande bekannt sind, aus wechselnden Mengen anhydrid-artiger Gruppen und aus Celloxin, $C_6H_8O_6$, zu bestehen; aus dem Trinitrate der Oxycellulose, das nach VIGNON in der Nitro-Cellulose enthalten sein soll, lässt sich demgemäss auch durch Lösen in Alkali nur ein Gemisch cellulose-artiger Körper zurückgewinnen, unter denen sich eine lösliche, viel Furol liefernde Cellulose befinden soll (C. r. 136, 969).

Nach BUMCKE und WOLFFENSTEIN (B. 34, 2415) ist daher der Begriff der Oxycellulosen, weil durch Andeutung einer einfachen Sauerstoff-Anlagerung an das Cellulose-Molecül irreführend, besser fallen zu lassen, die Eintheilung aber wie folgt zu treffen: 1. Eigentliche Cellulose; 2. Hydratisirte oder Hydro-Cellulosen, und zwar a) reducirende (Hydral-Cellulosen), b) reducirende mit Carboxylgruppen, c) nicht reducirende mit Carboxylgruppen (Acid-Cellulosen), d) nicht reducirende ohne Carboxylgruppen, vermuthlich lakton-artigen Charakters.

Furoide enthalten nun, nach CROSS und BEVAN sowie ihren Mitarbeitern BEADLE und SMITH, zunächst gewisse, anfangs als „Pentacellulosen“ bezeichnete Cellulosen, die einen Hauptbestandtheil des reifen Strohes der Cerealien, des Esparto-Strohes, und der Jutefasern bilden (Chz. 19, 457; N. 71, 121; B. 28, 1940 und 2604; B. 29, 1457); bei der Hydrolyse dieser Cellulosen durch verdünnte Säuren erhält man, neben 60 bis 70 Proc. gewöhnlicher Cellulose, 27 bis 38 Proc. Furoide. Diese stellen eine gummöse Masse vor und zeigen die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$, wonach sie entweder als Oxydationsproducte von Hexosen und Hexosanen zu betrachten sind, oder als Pentosen-Monoformale

$$C_5H_8O_3<{}^{O}_{O}>CH_2;$$

sie geben beim Destilliren mit Salzsäure 39 bis 42, ja unter Umständen bis 50 Proc. Furol, und bei der Oxydation mit Salpetersäure oder Hydroperoxyd viel Ameisensäure und Kohlensäure (aber keine Säure C_6), liefern mit Phenylhydrazin erst ein öliges Hydrazon und dann ein krystallisirtes Pentosazon, reduciren

1.2 bis 1.3 mal stärker wie Traubenzucker, und zeigen mit Phloroglucin entweder keine, oder eine von jener der Pentosen abweichende Reaction, und erst beim Erwärmen eine tiefviolette Färbung. Eine Synthese durch Condensation von Pentosen mit Formaldehyd gelingt nicht, während die Einwirkung der Ameisensäure auf Pentosen Producte ergiebt, die, ähnlich wie die von TOLLENS (Z. ang. 1896, 2) aus Stärke und Kaliumpermanganat gewonnenen, den beschriebenen analoge Farbenreactionen mit Phloroglucin aufweisen. Endlich unterscheiden sich die Furoide noch dadurch von den Pentosanen, dass sie (z. B. für Kaninchen) fast völlig verdaulich sind (CROSS und BEVAN mit SMITH und REMINGTON, Am. 22, 630 und C. 1900 b; 125), — was aber freilich, neueren Untersuchungen zu Folge, auch bei den Pentosanen zutreffen kann —, und dass die Producte ihrer Hydrolyse durch Hefe zur Hälfte und mehr vergohren werden, und zwar erfolgt nicht etwa blosse Assimilation (BOKORNY, C. 97, 533), sondern es entsteht wirklich Alkohol und Kohlensäure (CROSS und BEVAN, N. 74, 174; S. 71, 1001).

Diese, anfangs von CHALMOT (B. 27, 1489), STONE (N. 71, 40) und anderen Forschern angezweifelten Angaben wurden von TOLLENS und seinen Mitarbeitern SURINGAR, FEILITZEN und BROWNE im Wesentlichen bestätigt gefunden (Z. ang. 1896, 746; C. 97, 613; B. 30, 2577; C. 98 b, 967 und 1013; B. 35, 1466); in den pentosanfreien Cellulosen von Holz, Jute, Malz, Torf, Biertrebern, in der Rohfaser von Mais- und Hollundermark u. s. f. sind thatsächlich „Furoide“ enthalten, deren Eigenschaften, wenn auch nicht stets in allen Einzelheiten, mit den oben mitgetheilten übereinstimmen, deren Zusammensetzung aber allerdings nach TOLLENS nicht die eines Pentosen-Formales sein kann, sondern sich eher jener der Oxycellulosen nähert.

Diesen, und zwar sowohl den gewöhnlichen, als auch den in gewissen Gramineen vermutheten, hatten CROSS und BEVAN gleichfalls einen erheblichen Inhalt an Furoiden zugeschrieben (Chz. 19, 457; N. 69, 236 und 71, 121; B. 26, 1090 und 2520), und in der That geben sie, nach TOLLENS und KRÜGER (Z. ang. 1896, 45), BROWNE und TOLLENS (a. a. O.), sowie nach KRÖBER (C. 1901, 1119; Z. ang. 1902, 508), oft sehr erhebliche Mengen (5 bis 7 Proc.) Furol; dass diese innerhalb weiter Grenzen schwanken, und dass die Angaben von JANDRIER (C. r. 128, 1407; Bl. Ass. 17, 334) und von TOLLENS und KRÜGER betreffs der Farben-Reactionen aus einander gehen, kann Angesichts des Umstandes, dass die

Oxycellulosen (wie oben erwähnt) keine einheitliche Substanzen sind, nicht Wunder nehmen.

Cellulosen endlich, die gleichzeitig Furoide und Pentosane enthalten, sind, nach CROSS und BEVAN (B. 28, 1945), sowie BALY und CHORLEY (B. 28, 922; N. 71, 226), ebenfalls in vielen Pflanzen vorhanden, und bilden einen Hauptbestandtheil der verholzten oder Ligno-Cellulosen; ihr Molecül besteht anscheinend aus je vier Gruppen Cellulose, und aus je einer Gruppe eines Pentosanes und einer Substanz $C_{19}H_{18}O_8$, die selbst wieder eine Verbindung von Furoiden mit den Resten einer Keto-Hexose darstellen, und vielleicht als Abkömmling eines Hydroxyfuroles zu betrachten sein soll (CROSS und BEVAN, C. 99 b, 38). Derartige Ligno-Cellulosen zeigen daher auch die Phloroglucin- und die für Ketosen charakteristische Resorcin-Reaction, doch trifft dies, — wie es die Unbestimmtheit des Begriffes Lignocellulosen nicht anders erwarten lässt —, nicht bei sämmtlichen Angehörigen der Gruppe zu; so z. B. ergiebt die Ligno-Cellulose aus den Stengeln der indischen Leguminose Aeschynomene aspera zwar 11 bis 12 Proc. Furol, weist aber keine einzige sonstige Pentosen-Reaction auf (HANCOCK und DAHL, N. 72, 16; B. 28, 1558).

Dass man aus dem arabischen Gummi durch Einwirkung von Säuren eine süsse, nicht gährungsfähige Substanz, bisweilen sogar in krystallisirtem Zustande gewinnen könne, beobachteten bereits GUÉRIN-VARRY (A. ch. II, 49, 258), BIOT und PERSOZ (A. ch. II, 52, 85), und später FERMOND (1859), sowie LUDWIG (C. 1861, 541); in reinem Zustande stellte sie aber erst SCHEIBLER dar (B. 6, 612; Z. 23, 288), und erkannte sie als eine wahre Zuckerart. KILIANI (B. 13, 2304) und CLAËSSON (B. 14, 1271) zeigten, dass sie aus der Arabinsäure derjenigen Sorten Gummi entstehe, die beim Oxydiren mit Salpetersäure keine, oder nur wenig Schleimsäure geben. Die Hydrolyse der Arabinsäure ist, wie bei deren Besprechung erörtert werden wird, kein einfacher Vorgang, auch scheinen verschiedene Gummisorten (arabischer sog. Gedda-Gummi u. s. f.) Zwischenproducte von abweichender Beschaffenheit zu liefern; das Wichtigste unter ihnen ist die Arabiose (Di-Arabinose, auch Arabinon genannt), $C_{10}H_{18}O_9$, die nach der Gleichung $C_{10}H_{18}O_9 + H_2O = 2C_5H_{10}O_5$ unmittelbar in zwei Molecüle Arabinose zerfallen kann. (O'SULLIVAN, B. 17, R. 170; B. 23, R. 244; N. 61, 23; N. 64, 271.) Aus arabischem Gummi erhielten auch TOLLENS und STONE (Z. 38, 1135), sowie WHEELER und TOLLENS (Z. 39, 848) Arabinose;

zuweilen entstehen gleichzeitig noch Traubenzucker, Galaktose und Mannose (ULLIK, C. 92, 432). Pepsin, nicht aber das Pankreas-Enzym, führt ebenfalls Arabinsäure in Arabinose über (FUDAKOWSKY, B. 11, 1069); der später noch näher zu besprechende Hefen-Presssaft BUCHNER's ist dagegen nach WROBLEWSKY ohne Einwirkung (J. pr. II, 64, 1).

Aus der Arabinsäure der Zuckerrüben stellte zuerst SCHEIBLER l-Arabinose dar; man braucht jedoch nicht von der Arabinsäure auszugehen, sondern kann unmittelbar Rübenmark, Rübenschnitte, oder Rüben-Pektin hydrolysiren (WOHL und VAN NIESSEN, Z. 39, 655 und 929; ALLEN und TOLLENS, A. 260, 289 und Z. 40, 1033; WEISBERG, N. Z. 21, 325; ULLIK, Ö. 21, 546 und 23, 268). Nach WOHL und VAN NIESSEN (Z. 39, 932) sowie HERZFELD ist das Rübenpektin vermuthlich ein Gemenge arabinose- und galaktose-liefernder Bestandtheile nach wechselnden Verhältnissen (Z. 41, 667), und es wäre daher leicht erklärlich, dass neben Arabinose auch mehr oder weniger Galaktose gewonnen wird; diese beiden Zuckerarten, zu anscheinend gleichen Theilen, erhielt auch LIPPMANN (B. 23, 3564; Z. 41, 182) bei der Hydrolyse eines Gummis, der aus unreifen Rüben bei längerem Liegen ausgequollen war, und gemäss der Gleichung $C_{11}H_{20}O_{10} + H_2O = C_5H_{10}O_5 + C_6H_{12}O_6$ in l-Arabinose und d-Galaktose zerfällt (s. bei Galaktose); vielleicht ist ursprünglich ein Disaccharid $C_{11}H_{20}O_{10}$ vorhanden, also ein Analogon der von RUFF und OLLENDORFF (B. 33, 1806) aus Laktobionsäure gewonnenen, bei der Hydrolyse d-Arabinose und d-Galaktose liefernden Galakto-Arabinose (s. diese).

Ein Gummi, der bei der Hydrolyse Arabinose entstehen lässt, und demgemäss als Glyko-Araban anzusprechen ist, findet sich nach STONE und TEST (Am. 15, 660) in der amerikanischen Kaffeenuss (Gymnocladus canadensis), nach BEESON (Bl. Ass. 13, 362) und MAXWELL (D. Z. 20, 1188; Bl. Ass. 13, 371) im Zuckerrohrsafte und auch schon im Zuckerrohre selbst, und nach BITTO (C. 95b, 932) im Paprikasamen.

Aehnliche Gummiarten, die als Galakto-Araban, Arabo-Galaktan, Paragalakto-Araban u. s. f. bezeichnet werden, enthalten, nach den Producten der Hydrolyse zu schliessen, auch viele andere Pflanzenstoffe, z. B. Pfirsichgummi (STONE, B. 23, 2527), Myrrhengummi (KÖHLER, N. Z. 24, 291), der Gummi von Grevillea robusta (ROESER und PUAUX, C. 99b, 1023), der gummöse Schleim des Feigencactus, Opuntia vulgaris (HARLEY, J. ph.

VI, 16, 193), die Pektine des Enzians, der Stachelbeere, der Rose, der Hagebutte und der Quitte (BOURQUELOT, C. r. 128, 1241), das Pflaumen-Pektin (BAUER, J. pr. II, 43, 112), die gallertbildende Substanz mancher Flechten (GREENISH, A. ph. III, 20, 241), die „Hemicellulose“ genannten Zellwandungs-Bestandtheile des Weizens und mancher Leguminosensamen, besonders der Lupinen- und Soja-Samen (SHERMAN, Am. 19, 242; SCHULZE, B. 24, 2277; H. 16, 386 und 24, 97; SCHULZE und CASTORO, H. 37, 40), die Cellulose und Hemicellulose des Sonnenblumensamens (HOFFMEISTER, L. V. 50, 347; CANELLO, C. 1903, 93), sowie die Reservestoffe zahlreicher anderer Pflanzensamen (SCHULZE, B. 22, 1194; 23, 2579; H. 14, 227). Während des Keimungsprocesses unterliegen diese Stoffe einer von GRÜSS (Bot. 12, 60) als „Alloiosis“ bezeichneten Umwandlung, in deren Verlaufe die betreffenden Zuckerarten als Producte gewisser hydrolytischer Spaltungen auftreten; auf die Enzyme, die solche einzuleiten vermögen, wird noch später zurückzukommen sein, und an dieser Stelle sei nur erwähnt, dass zu ihnen zuweilen auch die gewöhnliche Diastase zählt (KÖNIG, L. V. 1896, 81). Häufig erfolgt übrigens Hydrolyse schon unter dem Einflusse kochenden Wassers, besonders beim Erhitzen unter Druck (KÖNIG a. a. O.), manchmal aber bereits durch blosse andauernde Berührung mit kaltem Wasser (LINTNER, Z. ang. 1898, 728). Aus der Reihe der organischen Säuren bewirken sie in vielen Fällen selbst die schwächeren, und zwar schon bei starker Verdünnung (WILEY und KRUG, Am. 20, 253).

Ausser Galaktose und Glykose treten bei der Verzuckerung mancher arabinose - liefernder Substanzen auch noch andere Zuckerarten auf. So z. B. ergiebt der Gummi des Ammoniak-Harzes nach FRISCHMUTH (Chz. 21, R. 289) Arabinose, Galaktose und d-Mannose; der Leinsamenschleim nach HILGER und ROTHENFUSSER (B. 35, 1841) Arabinose, Galaktose und d-Glykose; der schon von SANDERSLEBEN, TOLLENS und STONE (Z. 38, 1125; 39, 848), PÜSCHEL (Ö. 20, 875), ULLIK (Ö. 26, 268), und HILGER und DREYFUS (B. 33, 1182) untersuchte Gummi gewisser Traganth-Arten nach TOLLENS und WIDTSOE (B. 33, 132) Arabinose, Galaktose, d-Glykose und Fukose; das Pentosan-Gemenge des Torfes nach TOLLENS und FEILITZEN (B. 30, 2571) Arabinose, Galaktose, Mannose und d-Fruktose; der alkalische Cellulosegummi gewisser Cellulosen und der sog. Sulfitcellulose nach TOLLENS, WELD und LINDSAY (R. 23, 2990) sowie nach HOFFMEISTER (L. V. 39, 461) Arabinose, Galaktose, d-Glykose und l-Xylose; das β-Amylan

der Gerste und des Malzes Arabinose, d-Glykose und l-Xylose (LINDET, Bl. Ass. 20, 1223) u. s. f. Xylose neben Arabinose erhält man auch aus Quittenschleim (GANS und TOLLENS, Z. 38, 1148); aus Holzgummi, Hollunder- und Maismark, Biertrebern und Weizenkleie lässt sich, neben viel Xylose, nur wenig Arabinose gewinnen (TOLLENS und STONE, Z. 38, 1135; WHEELER und TOLLENS, Z. 39, 848; SCHULZE und TOLLENS, L. V. 40, 367; BROWNE und TOLLENS, B. 35, 1466); viel Arabinose neben wenig Xylose giebt hingegen das Metaraban und Araboxylan der Roggen- und Weizenkleie (TOLLENS und STONE, B. 21, 2150; WHEELER und TOLLENS, Z. 39, 848; SCHULZE, B. 23, 2579, 3110; 24, 2277; H. 16, 386). Dass Xylose auch aus Kirschgummi entstehe, ist jedoch eine irrthümliche Annahme, denn aus ihm, sowie aus der Cerasinose (s. diese), die bei seiner Verzuckerung unter Umständen auftreten soll, wird bei der Hydrolyse, nach SACHSSE und MARTIN, KILIANI (B. 19, 3029) und BAUER (Z. 36, 751), so gut wie ausschliesslich l-Arabinose abgespalten.

Ueber die Mengen, in denen Arabinose oder vielmehr die Pentosane, die deren Muttersubstanz darstellen, in den Pflanzenstoffen vorkommen, veröffentlichte ausgedehnte Versuche zuerst TOLLENS mit seinen Schülern GÜNTHER, CHALMOT und FLINT (B. 23, 1751; 24, 694 und 3583; 25, 2916; Z. 44, 106), ferner SCHULZE (H. 19, 38), STONE (B. 23, 3791) und COUNCLER (Z. 44, 435); TOLLENS (N. Z. 37, 12), sowie TOLLENS, KRÖBER und RIMBACH (Z. ang. 1902, 508) gaben sodann eine berichtigte Gesammtdarstellung der wichtigsten, seitens der genannten und einiger anderer Forscher erzielten Ergebnisse. Indessen vermögen alle diese und auch der grösste Theil der später bekannt gewordenen Zahlenangaben nur einen sehr bedingten Anspruch auf Genauigkeit zu erheben, da, ganz abgesehen von gewissen Schwächen der Untersuchungsmethoden (s. unten), eine ganze Reihe gewichtiger Fehlerquellen in das Spiel kommen können. In erster Linie ist hierbei des Vorhandenseins von Nicht-Pentosanen zu gedenken, die bei der allen Bestimmungsverfahren zu Grunde liegenden Destillation mit verdünnten Säuren gleichfalls Furol geben, also vor allem der Furoide; sodann enthalten die meisten der untersuchten Stoffe neben Abkömmlingen der Arabinose auch solche der Xylose und vielleicht noch anderer Pentosen, so dass man nur vermittelst eines an Gemischen aus Arabinose und Xylose bestimmten Annäherungswerthes Zahlen für Pentosane im Allgemeinen berechnen kann. Ferner kommen in vielen Fällen nachweislich neben den Pentosanen auch noch Methyl-Pentosane vor, so dass bei der Destillation

mit Säuren kein einheitliches Product entsteht, sondern ein Gemenge von Furol und Methyl-Furol. Endlich ist, wie dies besonders die erst weiter unten zu besprechenden Versuche STOKLASA's an der Rübe zeigten (Z. B. 23, 291), der Gehalt der Pflanzentheile an Pentosanen in hohem Grade von den Entwickelungsstufen der Pflanzen und von vielen äusseren Einflüssen abhängig, so dass die Probenahmen auch noch in dieser Hinsicht ganz besonderen Schwierigkeiten begegnen.

In frischen Rüben sind an Pentosanen 1,10 bis 1,65 Proc., entsprechend 1,73 bis 2,98 Proc. der bei 80°, und 9,16 bis 11,94 Proc. der bei 100 bis 105° gewonnenen Trockensubstanz vorhanden (STIFT, Ö. 23, 925 und 24, 290; KOMERS und STIFT, Ö. 26, 627 und 27, 6; STONE und JONES, N. Z. 37, 12), in der Trockensubstanz frischer, bezw. saurer Rübenschnitte 18,43 bis 28,23 bezw. 16,37 bis 25,57 Proc., und in der des ausgelaugten Rübenmarkes nach TOLLENS (N. Z. 37, 12), 21,4 bis 24,66 Proc.; 7 bis 12 Proc. finden sich im Blüthenstaube der Zuckerrübe (STIFT, Ö. 24, 783; 30, 43 und 938), 18,85 Proc. in der Testa des Rübensamens (ANDRLIK, Z. B. 21, 586), und 2,26 Proc. in dem von der Testa befreiten Samen (NESTLER und STOKLASA, N. Z. 39, 37). Bei der Verarbeitung der Rübe bleiben nach KOMERS und STIFT (a. a. O.) 87 bis 96 Proc. der Pentosane in den ausgelaugten Schnitten zurück; der Rest gelangt in den Diffusionssaft und unvermindert in die Füllmasse, und haftet dann als schwerlöslicher Bestandtheil vorwiegend dem Rohzucker an, während nur geringe Mengen in die Syrupe und Melassen übergehen. Von 100 Theilen der organischen Stoffe der Füllmassen, Rohzucker und Grünsyrupe sind 15 bis 17, 46 bis 80, und 4 bis 9 Theile Pentosane, und in der Melasse betragen diese 0,42 bis 1,73 Proc. (STIFT, Ö, 24, 290). Nach ANDRLIK hingegen entfallen auf je 100 Theile Rohzucker im Diffusionssafte 0,20, im Dicksafte und in der Füllmasse 0,13, im Rohzucker 0,03 Proc. Pentosane, und deren Hauptmenge verbleibt also im Scheideschlamme und in der Melasse (Z. B. 23, 314).

In den Gräsern und Futterkräutern wechselt der Pentosangehalt mit dem Reifezustande, und nimmt beim längeren Trocknen und namentlich auch bei der sog. Heugährung erheblich ab (HOLDEFLEISS, C. 1900b, 284); er beträgt nach STONE und JONES (a. a. O.) im Wiesengrase 15,44 bis 18,22 Proc., im Timothe-Grase 15,33 bis 21,07 Proc.; nach TOLLENS (a. a. O.), STIFT (a. a. O.), DÜRING (C. 97, 614), sowie MENOZZI und APPIANI (Bl. B. 12, 144) im Wiesen-

heu zuweilen nur 0,51 bis 4,13, meist aber 9,95 bis 19,06 Proc., im Kleeheu 7,96 bis 14,54 Proc.; nach DÜRING und MENOZZI im Lupinenheu 6,54 bis 20,83 Proc., und nach MENOZZI im Luzerneheu 8,20 Proc. Grosse Mengen Pentosane, und zwar theilweise stark xylan-haltiger, sind in den Getreidearten vorhanden: Weizen-, Gersten-, Roggen-, Hafer- und Hirsestroh enthalten nach TOLLENS, DÜRING und STONE 23,92 bis 26,50, 24,47, 24,84 bis 29,09, 24,84 und 20 Proc.; unreife Weizen-, Gersten- und Roggen-, besonders aber Haferkörner bis 27 Proc. der Trockensubstanz (JESSEN-HANSEN, Chz. 21, R. 78); reife Weizen- und Haferkörner 4 bezw. 10,52 Proc. der Trockensubstanz (STONE, C. 97, 852; MENOZZI a. a. O.); Weizen-Hemicellulosen oft nahezu 100 Proc. (SHERMAN, Ann. 19, 242); Weizenkleien 12,71 bis 21,90 Proc. (TOLLENS, STIFT, STONE a. a. O.); auch reinste Weizenstärke ist nie ganz pentosanfrei (WEISER, Chz. 24, 334). Reife Gerste weist 9 bis 10 Proc. an Pentosanen auf, die auch in den Zellwänden des Mehlkörpers nicht fehlen (TOLLENS, C. 98b, 967; GRÜSS, C. 97b, 903); beim Bierbrauen gehen die Pentosane aus dem Malze in die Bierwürze und wahrscheinlich auch in das Bier über (TOLLENS und GLAUBITZ, C. 97, 613; 98b, 968), wenigstens will MOHR im Biere häufig 0,16 bis 0,37 Proc. gefunden haben (Chz. 19, R. 265), und PETIT im sog. Bierdextrin 3,6 Proc. (C. r. 124, 510); in der Brennereischlempe beträgt der Gehalt nach TOLLENS und GLAUBITZ auch zumeist 15 bis 16 Proc. der Trockensubstanz (Chz. 21, R. 81).

In den wässerigen Auszügen der Blätter vieler Pflanzen und in den farblosen Rinden zarter Sprossen wies CHALMOT 0,3 bis 0,5 Proc. Pentosane nach (Am. 15, 21), in den frischen Buchen- und Eichenblättern TOLLENS 9,94 und 10,30 Proc. (N. Z. 37, 12) und in den abgestorbenen 15,70 und 15,06 Proc. (Z. ang. 1902, 508), in den Fichtennadeln TOLLENS 6,80 Proc., und in den Sphagnum- und Calluna-Arten der Torfmoore TOLLENS und FEILITZEN 14,7 bis 15,4 Proc. (B. 30, 2571); nach STOKLASA (Chz. 22, R. 12 und 219; Ö. 27, 743) und nach TOLLENS (Z. ang. 1902, 508) enthalten viele andere Moose 2,94 bis 17,30 Proc., Flechten 3,6 bis 8 Proc., Lycopodium-Arten 8,3 Proc., verschiedene Farne und Schachtelhalme bald 2,1 bis 5,4, bald 26,5 bis 33,5 Proc., Heidekräuter 18 bis 24 Proc., und Hutpilze 3 bis 8 Proc. Gegen Zersetzungen sind diese Pentosane mindestens theilweise sehr widerstandsfähig; im Torfe kommen in den oberen Schichten 2,65 bis 12,75 Proc., und in den tieferen noch 3 bis 5 Proc. vor (TOLLENS und FEILITZEN a. a. O.), im vertorften Holze bis 8,13 Proc.

(TOLLENS, Z. ang. 1902, 508), in der Waldstreu 1,5 bis 6 Proc. (STOKLASA a. a. O.), in den Humin-Stoffen und dem Humus der Ackerböden nach CHALMOT (Am. 16, 229) und SESTINI (L. V. 51, 153) sowie nach STOKLASA 1,5 bis 4 Proc., bezw. 0,59 bis 1,38 Proc., und in lufttrockener Braunkohle nach STOKLASA und nach COUNCLER (Chz. 21, 2) 0,3 bis 0,4 Proc.; noch geringere Mengen sind in der Regel in fossilem Holze nachweisbar, zuweilen aber nach TOLLENS doch bis 2,17 Proc., während Steinkohle nach STOKLASA pentosan-frei ist.

Die verholzten Organe amerikanischer Coniferen führen nach CHALMOT (Am. 16, 218) 6 bis 10, die amerikanischen Laubhölzer 10 bis 24 Proc. Pentosane, die sich im fertig gebildeten Holze nicht weiter vermehren; ähnliche oft stark xylan-haltige Pentosane bilden auch einen Bestandtheil vieler europäischer Nadel- und Laubhölzer, und sind als Reservematerial der Baumstämme anzusehen; so z. B. enthalten das innere Holz, das äussere Holz, und die Rinde der Birke im Mai 39,23, 36,10, 30,82 Proc., im Juli 30,52, 34,57, 21,07 Proc., im October 29,83, 29,97, 22,67 Proc. Pentosane (STORER, C. 97b, 902). Grosse Mengen vorwiegend araban-haltiger Pentosane werden in manchen Baumharzen angehäuft, so z. B. 20,65 bis 51,20 Proc. in verschiedenen Sorten arabischen Gummis (HEFELMANN, C. 1901b, 196) 46,74 bis 51,96 Proc. im Kirschgummi, und 25 Proc. in Pfirsichgummi (TOLLENS und STONE a. a. O.).

Im Steinobste und veredelten Kernobste fand WITTMANN (Chz. 25, R. 132) im Mittel 0,7 Proc., im gewöhnlichen Kernobste 1,2 Proc., in Wachholderbeeren 6 Proc., in Himbeeren, Brombeeren und Trauben aber nur ganz geringe Mengen, womit es übereinstimmt, dass nach COMBONI auch Most und Wein sehr pentosan-arm sind (C. 97, 207). Heidelbeeren enthalten nach NACKEN auch nur wenig Pentosan (Chz. 19, R. 393), Erdbeeren im Marke 7 Proc., Orangen in Schalen und Kernen 7 bis 8 Proc., und Melonensamen bis 20 Proc. (STONE a. a. O.). Melonen selbst, Gurken, Zwiebeln, Wasserrüben, Champignons und Steinpilze weisen nach WITTMANN meist unter 0,5 Proc. auf, die gewöhnlichen Gemüse nach WITTMANN und nach STIFT (Ö. 24, 290) im Mittel 0,5 bis 0,9 Proc., selten 1,5 Proc., Meerrettich, Sellerie und Blätterkohl 1,5 bis 1,8 Proc. und Pferdebohnen 3,02 Proc.

Der Gehalt verschiedener pflanzlicher Futtermittel beträgt nach TOLLENS, STIFT, MENOZZI und CANELLO (C. 1903, 93) für Sesamkuchen 3,40 bis 9,90 Proc., für Reis-Futtermehl 5,04 Proc.,

für Rapskuchen 5,92 bis 10,12 Proc., für Gerstenschrot 7,01 Proc., für Sonnenblumen-Samen 7,5 Proc., für Leindotterkuchen 7,99 bis 8,50 Proc., für Reiskuchen 14,30 Proc., und nach HOFFMEISTER (L. V. 50, 347) für die Cellulose und Hemicellulose des Sonnenblumen-Samens 54,5 bezw. 81,4 Proc.

Eine Anzahl Lebensmittel und Gewürze untersuchten HEHNER und SKERTEHLY (C. 99 b, 486) und fanden im Arrowroot 0,51 Proc., im weissen Pfeffer 1,68 Proc., im Cacao 2 Proc., im gebrannten und rohen Kaffee 2,50 und 2,86 Proc., im schwarzen Pfeffer 4,58 Proc., in getrockneten Cichorien 5,14 Proc., in weissen Senf-Samenschalen 7,30 Proc., in Cacaoschalen 8,03 Proc., in Senfkleie 9,52 Proc. und in Pfefferschalen 10,24 Proc. Pentosane. In Kartoffeln beträgt der Gehalt 0,74 bis 0,95 Proc. (SAARE, Chz. 23, 175), in Hefe 2 bis 3 Proc. (HESSENLAND, Z. 42, 671), in Kaffeebohnen 6 bis 7 Proc. (SCHULZE, Chz. 17, 1263), in Cichorienwurzeln 15,7 Proc. (ANDRLIK, Chz. 19, R. 249), und im Agar in manchen Sorten bis 15,92 Proc. (HEHNER, a. a. O.), während in anderen TOLLENS nur 1,66 bis 1,78 Proc. auffand. In den Stengeln von Sauerampfer wiesen TOLLENS, KRÖBER und RIMBACH (Z. ang. 1902, 508) 18,38 Proc. der Trockensubstanz nach, in Gefässbündeln und Parenchym von Cocos butyracea 18,74 und 13,15 Proc., in den Stengeln der Möhre 21,34 Proc., und in Parenchym, Korkschicht und Gefässbündeln der Spargelwurzel 22,95, 28,37 und 44,11 Proc.; die Beere des Hollunders führt nach WITTMANN (a. a. O.) nur Spuren Pentosane, das Hollundermark hingegen nach TOLLENS (a. a. O.) bis 15,9 Proc.

Bemerkenswerth ist noch der Pentosan-Gehalt der verschiedenen Papiersorten und der zu ihrer Herstellung dienenden Rohmaterialien; er beträgt bei Baumwollen- und Leinen-Papier 1 bis 1,43 Proc., hingegen bei Natron-Cellulose etwa 6 Proc., bei Sulfit-Cellulose etwa 7 Proc., und bei Holzschliff ungefähr 12 Proc. der Trockensubstanz (TOLLENS, KRÖBER und RIMBACH a. a. O.).

Darstellung. Nach SCHEIBLER (B. 6, 612; Z. 23, 288) digerirt man Arabinsäure mehrere Stunden mit verdünnter Schwefelsäure, neutralisirt die Lösung mit Baryum-Carbonat, verdampft das Filtrat zur Syrup-Consistenz, und setzt ihm drei Volumina 90-procentigen Alkohol zu; man filtrirt von dem sich ausscheidenden schleimigen Niederschlage ab, entfernt den Alkohol durch Destillation, und lässt den Syrup krystallisiren; die Krystalle befreit man durch Ausbreiten auf einem trockenen Ziegelsteine von den Resten der Mutterlauge und krystallisirt sie sodann um.

Auf rasche Weise erhält man bis 15 Proc. gut krystallisirende Arabinose, indem man lufttrockene, ausgelaugte Rübenschnitte mit fünfprocentiger, besser noch mit einprocentiger Schwefelsäure einige Stunden bei 60 bis 80° hydrolysirt (ALLEN und TOLLENS, A. 260, 289; Z. 40, 1033; ULLIK, Ö. 23, 274). Statt der Schwefelsäure kann man nach MARQUARDT und SCHULZ (Z. 51, 864) auch Phosphorsäure und die stärkeren organischen Säuren, sowie deren saure Salze benutzen, die sämmtlich die unlösliche Metarabin-Säure zunächst in lösliche Arabin-Säure und weiterhin in Arabinose überführen.

Nach BAUER (Z. 36, 751) kocht man einen Theil Kirschgummi mit 1,5 bis 2 Theilen 3,75 procentiger Schwefelsäure vier Stunden auf dem Wasserbade, neutralisirt mit Calcium- und Baryum-Carbonat, dickt ein, extrahirt mit Alkohol, wiederholt dies mehrmals, lässt die alkoholische Lösung krystallisiren (wo möglich unter Zusatz einiger schon fertiger Arabinose-Krystalle), trocknet die Krystalle auf Thonplatten und krystallisirt sie aus Wasser um. KILIANI fand folgende Methode bewährt (B. 19, 3029): Man digerirt einen Theil Kirschgummi mit acht Theilen zweiprocentiger Schwefelsäure 18 Stunden bei 100°, neutralisirt mit heiss gesättigtem Barytwasser, dickt ein, und schüttelt mit drei bis vier Volumen Alkohol von 96 Proc., die man allmählich zusetzt; nach dem Absitzen destillirt man aus der klaren Lösung den Alkohol ab, concentrirt, schüttelt den Syrup wieder mit Alkohol, und lässt die eingedickte Lösung einige Zeit stehen; bald tritt kräftige Krystallisation ein, und durch Umkrystallisiren aus sechs bis sieben Volumen Alkohol vom specifischen Gewicht 0,825 kann man die Arabinose leicht rein gewinnen, während die Mutterlauge, mit Alkohol und Knochenkohle weiter behandelt, noch zwei bis drei Krystallisationen liefert. Man erhält so aus 1 kg Kirschgummi 200 g Arabinose, und da neben dieser keine andere krystallisirte Zuckerart auftritt, so ist sie sogleich von grosser Reinheit.

RUFF und MEUSSER (B. 34, 1364) vermochten indessen nach diesem Verfahren nur die Hälfte der angegebenen Ausbeute zu erzielen, und auch SUBASCHOW (Z. 46, 720) begegnete bei der Krystallisation oft Schwierigkeiten, die er in nachstehender Weise zu umgehen räth: Nach der Hydrolyse des Kirschgummis verdampft man die mit Thierkohle entfärbte Lösung im Vacuum fast bis zur Trockne, digerirt den Rückstand mit vier bis fünf Theilen 75 procentigen Alkohols, decantirt, kocht 100 ccm des klaren alkoholischen Filtrates mit 10 g Benzhydrazid rückfliessend im Wasser-

bade, wäscht die ausfallende Verbindung (s. unten) mit Alkohol aus, zerlegt sie durch zehn Minuten andauerndes Kochen einer Lösung von 7 g in 70 ccm 50procentigen Alkohols mit 3,5 g Benzaldehyd auf dem Wasserbade, saugt die Krystalle nach dem Erkalten ab, äthert die Reste Benzaldehyd aus, concentrirt die verbleibende Lösung im Wasserbade zum Syrupe und lässt diesen erkalten, wobei er stets völlig zu reinen Krystallen erstarrt, die man nur noch einmal aus Wasser umzukrystallisiren braucht.

Aus vielen Sorten der erwähnten Rohmaterialien kann man nach TOLLENS und BROWNE (B. 35, 1464) Arabinose am leichtesten gewinnen, indem man zunächst 50 g Calciumcarbonat in 1500 ccm Wasser suspendirt, und mit schwefliger Säure bis zur vollständigen Lösung behandelt, und dann 1500 ccm der calciumbisulfit-haltigen Flüssigkeit mit 50 g der Substanz im MÜNCKE'schen Autoclaven vier Stunden auf 125° erhitzt, worauf man die Masse abkühlen lässt, abpresst, und nun den Ablauf weiter verarbeitet. Sind neben Arabinose auch noch Glykose und Galaktose in Lösung, so empfiehlt es sich, diese Zucker drei bis vier Tage lang bei gelinder Wärme mittelst etwas Presshefe zu vergähren und erst dann zur weiteren Reinigung zu schreiten (TOLLENS Z. ang. 1902, 477); aus Kirschgummi z. B., das mit sieben Theilen Schwefelsäure von 5 bis 6 Proc. im kochenden Wasserbade sechs bis acht Stunden hydrolysirt wurde, erhält man nach solcher Vergährung des mit Calciumcarbonat neutralisirten Filtrates in der Regel ohne Weiteres gut krystallisirte Arabinose.

Reine Arabinose entsteht auch durch Einwirkung verdünnter Säure auf das **Metaraban**, einen Bestandtheil der Zellmembran des Roggens und Weizens, der in der Kleie zurückbleibt, nachdem man diese von Stärke befreit, drei Stunden mit einprocentiger Alkali- oder Ammoniak-Lösung erhitzt, abgepresst, und völlig ausgelaugt hat. Durch Kochen mit Kalkmilch oder verdünnten Alkalien unter Druck ausgezogen, und mittelst Salzsäure und Alkohol gereinigt, stellt das Metaraban eine weisse, zerreibliche Masse dar, die mit Wasser sehr allmählich aufquillt und schliesslich eine äusserst klebrige, schwach linksdrehende Lösung giebt; es ist unlöslich in kalten, sehr verdünnten Säuren und Alkalien, in kaltem verdünntem Ammoniak, in Kupferoxyd-Ammoniak, und in den Lösungen der diastatischen und Verdauungs-Enzyme; aus der gleichfalls linksdrehenden Lösung in heissen Alkalien fällen Säuren und Alkohol es wieder aus, doch scheint schon beim Lösen eine chemische Veränderung einzutreten. Das Metaraban zeigt die

charakteristischen, später noch näher zu besprechenden Merkmale der Pentosen und Pentosane, z. B. Rothfärbung mit Phloroglucin und Salzsäure, Bildung von Furol (dessen Muttersubstanz in der Kleie es ist) u. s. f., und liefert dem entsprechend bei der Hydrolyse reine Arabinose, neben der nur zuweilen geringe Mengen Xylose aufzutreten scheinen (STEIGER und SCHULZE, B. 23, 3110; Z. 40, 499).

Ein reines Araban, $C_5H_8O_4$, erhielt zuerst SCHULZE (H. 16, 386) durch Fällen einer alkalischen Hemicellulosen-Lösung mit Salzsäure; es ist eine weisse, gummöse Masse, zeigt Linksdrehung ($\alpha_D = - 123^0$), giebt die charakteristischen Farben-Reactionen der Pentosane (s. unten), und liefert bei der Hydrolyse Arabinose. Eine ähnliche, gleichfalls als Araban bezeichnete Substanz gewann ULLIK (Ö. 23, 268) aus dem Rübenmarke: Ausgelaugte, mit Wasser, Weingeist und etwas fünfprocentiger Natronlauge auf dem Wasserbade digerirte Rübenschnitte werden abgepresst, fünf bis zehn Stunden mit dünner Kalkmilch gekocht, und wieder abgepresst; die Lösung wird einige Stunden im Wasserbade mit etwas Kalk digerirt, das siedende Filtrat mit Kohlensäure zerlegt, mit Knochenkohle entfärbt, mit Essigsäure und 1 Vol. Alkohol versetzt, und nach dem Filtriren mit viel Alkohol gefällt; den Niederschlag wäscht man mit Alkohol, reinigt durch wiederholtes Lösen in schwach salzsaurem Wasser und Fällen mit Alhohol, und verdunstet zuletzt die rein wässerige Lösung bei niedriger Temperatur. Das so erhaltene Araban hat (aschenfrei gedacht) die Formel $C_6H_8O_4$, und bildet eine weisse, amorphe, bei 120° noch beständige, neutrale Masse, die stark linksdrehend ist ($\alpha_D^{19} = - 83{,}9^0$); in Wasser ist es leicht, in Alkohol nicht löslich, wirkt nicht reducirend, wird durch Alkalien, Erdalkalien, Chlorbaryum, Bleizucker und Bleiessig nicht gefällt, zeigt die Farben-Reactionen der Pentosane, und liefert bei der Hydrolyse mit einprocentiger Schwefelsäure leicht und rasch reine Arabinose. Digerirt man es mit einprocentiger Salzsäure zehn Stunden bei 60°, so scheint sich eine stark reducirende, durch Bleiessig fällbare, pektin-artige Säure abzuscheiden, die rechtsdrehend ist ($\alpha_D = + 69{,}8^0$).

FEHLING'sche Lösung oder ammoniakalische Kupferlösung scheiden das Araban bei geringem Zusatze in Gestalt einer Kupferverbindung ab, nicht aber bei reichlichem Zusatze, da sich die Verbindung im Ueberschusse des Reagens wieder löst (SALKOWSKI, H. 34, 162; 35, 240).

Vermuthlich entsteht dieses Araban durch Einwirkung des

Kalkes (der sich auch durch dreiprocentige Natronlauge ersetzen lässt) auf gewisse Pektin-Stoffe; digerirt man nämlich das Rübenmark nur einige Stunden mit schwacher Natronlauge, so erhält man noch kein Araban, sondern bloss eine gallertartige, in Alkohol unlösliche Pektinsäure ($\alpha_D = + 186^0$); erst weiterhin entsteht auch Araban, dessen Drehung jedoch desto geringer (bis $\alpha_E = - 29{,}1^0$ herab) gefunden wird, je weniger energisch die Einwirkung des Alkalis vor sich geht. SCHEIBLER glaubt (N. Z. 33, 20), dass diese Angaben auf Identität des Arabanes mit der von ihm aus Rübenmark dargestellten Arabinsäure hinweisen (s. diese); doch ist zu bemerken, dass ULLIK das Araban ausdrücklich als neutralen Körper bezeichnet.

Ein weiteres Araban bildet nach WROBLEWSKI (B. 30, 2289; 31, 1128) einen Bestandtheil der sog. „reinen“ Malz-Diastase; in Wasser und 0,2procentiger Pottasche-Lösung ist es leicht löslich, und stellt, aus der wässerigen Lösung durch Alkohol gefällt, eine schneeweisse, geschmacklose, nicht dialysirbare Masse dar; die wässerige Lösung ist stark linksdrehend, wird (besonders in höherer Concentration) durch neutrales und basisches Bleiacetat, Magnesiumsulfat, Phosphorwolframsäure und Tannin gefällt, färbt sich nicht mit Jod, wirkt nicht reducirend, und liefert bei der Hydrolyse reine Arabinose.

Aehnliche Arabane kommen nach YOSHIMURA (C. 96, 46) im Schleime von Opuntia-Arten und von Vitis pentaphylla vor, und werden schon beim Erhitzen mit Wasser auf 140° hydrolysirt; dies erfolgt übrigens nach NESTLER und STOKLASA mehr oder weniger bei fast allen Arabanen (N. Z. 39, 37).

Formel. SCHEIBLER, der Entdecker der Arabinose, gab ihr die Formel $C_6H_{12}O_6$, und reihte sie der Gruppe des Traubenzuckers an; erst viele Jahre später wies KILIANI nach, dass sie nur fünf Atome Kohlenstoff enthält, und die Formel $C_5H_{10}O_5$ besitzt (B. 20, 282); für die Gruppe der Zuckerarten mit fünf Atomen Kohlenstoff, als deren erstes Glied die Arabinose bekannt wurde, schlug dann TOLLENS den Sammelnamen „Penta-Glykosen“ vor (B. 21, 2151), und FISCHER (B. 23, 934) den Namen „Pentosen“.

Das Moleculargewicht der Arabinose bestimmten, nach RAOULT's Methode, BROWN und MORRIS (N. 57, 196), sowie TOLLENS (B. 21, 2508), und fanden es mit der einfachen Formel $C_5H_{10}O_5$ übereinstimmend.

Die Constitution der Arabinose ist COH.CHOH.CHOH

$CHOH.CH_2OH$ (KILIANI, B. 20, 339), ihre Configuration wird durch das Bild

```
      COH
       |
   H—C—OH
       |
  HO—C—H
       |
  HO—C—H
       |
      CH2OH
```

dargestellt (FISCHER, B. 24, 1836 und 2683); auf die Gründe, die zu diesen Annahmen führen, wird später im Zusammenhange eingegangen werden.

2. Physikalische Eigenschaften.

Nach TANRET (Bl. III, 15, 195) tritt die l-Arabinose sicherlich in zwei Modificationen, wahrscheinlich in dreien auf, die als α-, β-, und γ-Form bezeichnet werden; doch sind die beiden letzteren, auf deren Natur an dieser Stelle noch nicht eingegangen werden soll, so wenig untersucht, dass man unter Arabinose schlechtweg stets die am längsten bekannte α-Form versteht.

Reine Arabinose krystallisirt nach SCHEIBLER leicht in Drusen schöner, glänzender, zerbrechlicher Nadeln oder Prismen, die dem trimetrischen Systeme angehören, und das Axenverhältniss $a:b:c = 0{,}6783:1:0{,}4436$, $\beta = 111^\circ\ 44'$ zeigen. Die Krystalle, die sehr süss schmecken, scheiden sich aus der heiss gesättigten Lösung beim Erkalten nur langsam wieder ab; sie lösen sich leicht in heissem Wasser, wenig in kaltem, nach RUFF (B. 32, 550) in 2,18 Theilen bei 0° und 1,685 Theilen bei 10°, sehr wenig in 90procentigem Alkohol, nach RUFF in 2,38 Theilen bei 9°, und gar nicht in absolutem Alkohol und Aether. Den Schmelzpunkt fanden SCHEIBLER, sowie LIPPMANN (B. 17, 2238) und CONRAD und GUTHZEIT (B. 18, 2906) bei 160°, OST (F. 29, 654) bei 150°, MARTIN bei 130°; diese Unterschiede erklären sich wohl daraus, dass die Substanz, wie OST fand, schon bei 100° etwas veränderlich ist. Die Schmelze bildet eine farblose, durchsichtige Masse, die auch nach dem Erkalten amorph bleibt, und sich bei weiterem Erhitzen zersetzt; für ihre specifische Cohäsion fand QUINCKE (P. 131, 623) die Coëfficienten $a^2 = 9{,}18$ qmm, und $a = 3{,}03$ mm.

Die Verbrennungs- und Bildungswärme der Arabinose untersuchten STOHMANN (J. pr. II., 31, 286; Z. Ph. 2, 31 und 10, 410), STOHMANN und LANGBEIN (J. pr. II., 45, 305), sowie BERTHELOT und MATIGNON (C. r. 111, 12). Setzt man C = 94 und H_2 = 69, so beträgt

Die Verbrennungswärme für constantes Volum, cal. für 1 g	3722,0	3714,0
„ „ „ „ „ Cal. für 1 g-Mol.	558,3	557,0
„ „ „ constanten Druck „ „ „ „	558,3	557,0
„ Bildungswärme, Cal.	256,7	258,0

Die Zahlen der ersten Rubrik sind die von STOHMANN, die der zweiten Rubrik jene von BERTHELOT und MATIGNON.

Als Drehungsvermögen in zehnprocentiger wässeriger Lösung, die nach SCHEIBLER (N. Z. 13, 85) bei 18° das spec. Gewicht 1,0379, nach LIPPMANN bei 20° 1,0369 zeigt, fanden die Genannten übereinstimmend $\alpha_j = + 118{,}1^0$ und $\alpha_D = + 104{,}4$ bezw. $+ 105{,}4^0$. Es liegen ferner folgende Bestimmungen vor:

$\alpha_D = + 98{,}6^0$ (SANDERSLEBEN),
$\alpha_D = + 99{,}4$ bis $99{,}8^0$ (MARTIN),
$\alpha_D = + 102^0$ (KJELDAHL, N. Z. 37, 23),
$\alpha_D = + 102{,}4^0$ (KOCH, Russ. ph. Z. 25, 629; WROBLEWSKI, B. 30, 2289),
$\alpha_D = + 104{,}0^0$ (CONRAD und GUTHZEIT, B. 18, 2906; STONE, Am. 12, 435; BROWNE und TOLLENS, B. 35, 1462),
$\alpha_D = + 104{,}2^0$ (BAUER, J. pr. II., 34, 46; SCHULZE und STEIGER, B. 23, 3111),
$\alpha_D = + 104{,}5^0$ (WOHL und VAN NIESSEN, Z. 39, 655 und 924),
$\alpha_D = + 105{,}1^0$ (KILIANI, B. 19, 3029),
$\alpha_D = + 105{,}5^0$ (ULLIK, Ö. 23, 274),
$\alpha_D = + 106{,}4^0$ (KANONNIKOFF, C. 91 b, 851),
$\alpha_D = + 109{,}9^0$ (CLAËSSON, Z. 31, 672).

Wie bereits SCHEIBLER fand, variirt das Drehungsvermögen etwas mit der Concentration und Temperatur, und hierdurch, sowie durch Unreinheiten einzelner Präparate, dürften hauptsächlich die Differenzen obiger Zahlen bedingt sein; der an sehr reinem Materiale sorgfältig bestimmte Werth von KILIANI (es betrug $d = 1{,}0344$, $p = 0{,}8686$, $p + q = 10{,}2685$) liegt wohl der Wahrheit am nächsten.

Was die erwähnte Veränderlichkeit der Rotation anbelangt, so lässt sich nach FABER (Z. ang. 1899, 962) eine allgemeine, den Einflüssen aller Concentrationen und Temperaturen Rechnung tragende Formel nicht aufstellen, da α_D im Ganzen mit steigender

Temperatur fällt, und von $p = 5$ bis $p = 10$ abnimmt, dann aber, besonders von $p = 20$ an, erheblich ansteigt. Bei $t = 20^0$ ist, für $p = 5$ bis 20, $\alpha_D^{20} = + 108,189 - 0,3962\ p + 0,01389 p^2$; zwischen $t = 5^0$ bis 20^0 beträgt hierbei $\alpha_D = + 108,189 - 0,3962\ p + 0,01389\ p^2 + (20 - t)\ 0,3$. TANRET (a. a. O.) fand α_D von der Concentration unabhängig, und von $t = 12$ bis $t = 55$ von $+ 105,54^0$ bis $+ 88,61^0$ fallend.

In frisch bereiteter kalter Lösung zeigt die Arabinose ein höheres Drehungsvermögen, — eine Erscheinung, auf deren Wesen bei Besprechung des Traubenzuckers, an dem sie zuerst beobachtet wurde, näher eingegangen werden wird. Das Vorhandensein dieser „Multirotation“ bemerkte schon SCHEIBLER; LIPPMANN stellte es mit Unrecht in Abrede, wie er später selbst zugab (B. 17, 2239; 23, 3565), und GRIESS und HARROW (B. 20, 3111), sowie O'SULLIVAN (B. 20, 3112) bestätigten es. BAUER fand α_D anfangs $= + 116,75^0$, nach fünf Stunden $+ 108,75^0$, nach 36 Stunden $+ 104,4^0$ (L. V. 36, 304), LIPPMANN, für die zehnprocentige Lösung acht Minuten nach der Darstellung $\alpha_D = + 150,5^0$ und nach 24 Stunden $+ 105^0$. PARCUS und TOLLENS (A. 257, 174) beobachteten, für eine Lösung von 1,9459 g zu 20 ccm, 6,5 Minuten nach dem Lösen $\alpha_D^{20} = + 156,65^0$, nach zehn Minuten $+ 144,38^0$, nach 30 Minuten $+ 114,69^0$, nach einer Stunde $+ 105,80^0$, nach 1,5 Stunden $+ 104,55^0$; als Anfangszustand berechnet sich hieraus $\alpha_D = + 190^0$, nach HAMMERSCHMIDT (Z. 40, 939) $\alpha_D = + 170,1$ bis $+ 180,1^0$. MÜLLER's Untersuchungen nach (S. ind. 43, 296; N. Z. 33, 172) ist der Uebergang der höheren in die niedrige constante Drehung bei Arabinose (und anderen Pentosen) ein vergleichsweise rascher; die bei 20^0 C. für den Anfangszustand berechnete Rotation $+ 184^0$, beträgt nach 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 17, 20, 25, 30, 40, 45, 75 Minuten $+ 147,54$, 143,98, 141,44, 138,89, 137,37, 135,16, 133,13, 129,74, 125,16, 119,05, 114,47, 109,72, 106,50, $104,89^0$, und von da ab constant $+ 104,64^0$.

Der zeitliche Verlauf dieser Drehungsänderung vollzieht sich nach den Gesetzen einer sog. Reaction erster Ordnung, und auf Grund obiger Angaben berechnet sich nach OSAKA die Geschwindigkeits-Constante $k = \frac{1}{\vartheta}\ l\ \frac{\alpha_0 - \alpha_0'}{\alpha - \alpha_0'} = 0,031$, oder, bei Gebrauch natürlicher Logarithmen, $k = \frac{0,031}{0,4343}$; es bedeutet hierbei α die Drehung zur Zeit ϑ nach Versuchsbeginn, α_0 die Anfangs-, und α_0' die End-Drehung (Z. Ph. 35, 663 und 671).

Zur Erklärung der Multirotation hat TANRET (a. a. O.) die Existenz der verschiedenen Modificationen herangezogen: in frisch hergestellter, kalter wässeriger Lösung ist α-Arabinose vorhanden, die das hohe Drehungsvermögen von etwa $\alpha_D = +175^0$ besitzt, in Lösung aber sofort einer (ihrer Natur nach noch später zu besprechenden) Veränderung zu unterliegen beginnt, und dabei, allmählich bei gewöhnlicher Temperatur und rasch beim Erwärmen, in β-Arabinose übergeht; diese zeigt in wässeriger Lösung das niedrigere und constant bleibende Drehungsvermögen $\alpha_D = +105^0$, lässt sich durch Fällen einer vorher erwärmten Lösung von α-Arabinose mit 20 Theilen absoluten Alkohols in krystallisirter Form gewinnen, ist aber sehr unbeständig, und geht schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam in die α-Modification über. In alkoholischen Lösungen zeigen sich geringere Drehungen als in wässerigen, was nach TANRET auf die Bildung der, bei anderen Zuckerarten (s. unten) beobachteten γ-Modification hindeutet, deren Rotation etwa $\alpha_D = +76^0$ beträgt (SIMON, Bl. Ass. 18, 800).

Wie SCHULZE und TOLLENS entdeckten (A. 271, 49) verschwindet die Multirotation beim Lösen in Ammoniakwasser, und zwar genügt schon die Gegenwart von 0,01 Proc. Ammoniak, um sie merklich zu beeinflussen, die von 0,1 Proc., um sie bereits während des Auflösens völlig aufzuheben. Während z. B. eine Lösung von 2 g Arabinose in 20 ccm Wasser nach sieben Minuten $\alpha_D = +143{,}99^0$ und nach 20 Stunden $+103{,}75^0$ ergab, zeigte die Lösung von 2 g in 20 ccm Ammoniakwasser von 0,1 Proc. schon nach fünf Minuten $\alpha_D = +103{,}46^0$. Diese Drehung bleibt einige Stunden unverändert, und vermindert sich dann allmählich, vermuthlich unter beginnender Zersetzung des Zuckers, und hierauf ist es vielleicht auch zurückzuführen, dass bei höherem Ammoniakgehalte häufig sogleich Zahlen erhalten werden, die kleiner als die des constanten Endwerthes sind (A. 271, 219; Z. 42, 750).

Für Arabinose-Lösungen in methylalkoholischem Ammoniak beobachteten LOBRY DE BRUYN und VAN LEENT den Drehungsrückgang und die hier alsbald beginnende Zersetzung des Zuckers gleichfalls (R. 14, 134); als primäre Wirkung des Ammoniaks sehen sie in allen diesen Fällen eine Umlagerung der ursprünglich in Lösung vorhandenen Arabinose-Modification an.

3. Verhalten beim Erhitzen.

Beim Erhitzen erleidet die Arabinose schon bei 100° geringe Zersetzung, die bei höheren Temperaturen rasch eine tiefgehende

wird; als charakteristisches Zersetzungsproduct tritt Furol auf. Wie bei vielen anderen Kohlenhydraten, so genügt es auch bei der Arabinose schon, $^1/_{20}$ mg in einer 6 bis 7 cm langen Reagensröhre zu erhitzen, um Furol in deutlich nachweisbarer Menge zu erhalten; die schärfste Reaction auf dieses gewährt eine, mit etwas Alkohol versetzte Mischung gleicher Volume Xylidin und Eisessig, die Anlass zur Entstehung der intensiv roth gefärbten Salze des Furoxylidins giebt (SCHIFF, B. 20, 541).

4. Verhalten gegen Reagentien.

Wasserstoff. Durch Reduction mittelst Natriumamalgames liefert die l-Arabinose den zugehörigen Alkohol, den l-Arabit: $C_5H_{10}O_5 + H_2 = C_5H_{12}O_5$ (SCHEIBLER, B. 18, 1321 und N. Z. 13, 86; KILIANI, B. 20, 1233). Dieser bildet farblose, süsse, prismatische Krystalle vom Smp. 102°, ist leicht löslich in Wasser und heissem 90procentigem Alkohol, wenig löslich in kaltem 90procentigem Alkohol (bei 12° in 46 Theilen nach RUFF, B. 32, 550), und besitzt die Constitution $CH_2OH.(CHOH)_3.CH_2OH$. Entgegen den Angaben von KILIANI und VAN 'T HOFF fanden ihn FISCHER und STAHEL optisch-activ (B. 24, 536), und stellten die Linksdrehung in borax-haltiger, kalt gesättigter Lösung für $p = 9{,}05$ zu $\alpha_D^{20} = -5{,}3°$ fest (FISCHER, B. 24, 1836); durch Zusatz sauren Ammonium-Molybdates nach der Vorschrift von GERNEZ (C. r. 112, 1360) steigt sie für die 0,5procentige Lösung auf —42°, und auf Beigabe von 2 ccm n-Schwefelsäure zu 25 ccm der genannten Lösung sogar auf —92° (LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN, B. 18, 151; Z. 49, 729). Die Verbrennungswärme bei constantem Volum beträgt für 1 g 4024,6 cal., für 1 g-Mol. 611,7 Cal., jene bei constantem Druck für 1 g-Mol. 612,0 Cal., und die Bildungswärme 272,0 Cal.; der Uebergang von Arabinose in Arabit entwickelt demnach +15,3 Cal. (STOHMANN und LANGBEIN, J. pr. II., 45, 305; STOHMANN, Z. Ph. 10, 420). Arabit wirkt nicht reducirend und reagirt neutral; fügt man aber zu seiner Lösung etwas Borsäure oder Biborate, so tritt stark saure Reaction ein, und es entstehen borhaltige Säuren, die Carbonate zu zersetzen vermögen, bei grösserer Verdünnung aber rasch zerfallen (LAMBERT, C. r. 108, 1016); ähnliche complexe Verbindungen, die vermuthlich auch die Veränderung des Drehungsvermögens und der Löslichkeit bedingen, bilden sich übrigens bei Einwirkung einer ganzen Reihe anorganischer Salze auf Zuckerarten, mehrwerthige Alkohole, Phenole, organische

Säuren u. s. f., und erhöhen, da sie durch Wasser dissociirt werden, die elektrische Leitungsfähigkeit der Lösung bedeutend (Magnanini, C. 90b, 90; Klein, C. r. 86, 826; Montani, Z. Ph. 38, 380; Pictet und Geleznoff, B. 36, 2222; Bogdan, C. 1903b, 1; Rimbach und Schneider, Z. Ph. 44, 466; s. Schiff, A. Spl. 5, 154).

Durch Bacterium xylinum wird l-Arabit zu einer Keto-Pentose oxydirt (Bertrand, C. r. 126, 762), deren Natur bisher nicht näher untersucht ist.

Pentanitro-Arabit erhielten Vignon und Gerin (C. r. 132, 641) als weissen, in Alkohol, Aether und Aceton leicht löslichen Syrup, der reducirend wirkt, und mit Fehling'scher Lösung unter theilweiser Verseifung in sehr verwickelter Weise reagirt (Vignon und Bay, C. r. 135, 507).

Benzoyl-Verbindungen des Arabites sind durch Behandlung mit Benzoylchlorid in Pyridin-Lösung darstellbar (Einhorn und Hollandt, A. 301, 95).

Diaceton-Arabit, $C_5H_8O_5(C_3H_6)_2$, erhielt Speier (B. 28, 2532), indem er 1 Theil feingepulverten l-Arabites mit 20 Theilen trockenen, 1 Proc. Salzsäure enthaltenden Acetones in einer Stöpselflasche bis zur Lösung schüttelte, die Salzsäure nach zweitägigem Stehen mittelst Bleicarbonat und Silbercarbonat fällte, das Filtrat im Vacuum verdampfte, und dann bei 23 mm Druck destillirte; zwischen 145 und 152° geht der Diaceton-Arabit über, und bildet dann einen farblosen, bitteren Syrup, der sich leicht in fast allen Lösungsmitteln und auch in kaltem Wasser, schwerer aber in heissem Wasser löst, so dass sich die kalt gesättigte wässerige Lösung nach kurzem Erwärmen trübt; bei längerem Kochen mit Wasser tritt Zerfall der Verbindung ein.

Monobenzal-Arabit erhält man nach Fischer (B. 27, 1525), wenn man Arabit in heissem Benzaldehyd löst und dann unter Kühlung Salzsäuregas einleitet, besser aber, wenn man eine mit 4 g Benzaldehyd versetzte Lösung von 5 g Arabit in 10 ccm concentrirter Salzsäure bei 0° mit Salzsäuregas sättigt und sie, nach mehrstündigem Stehen bei 0°, im abgekühlten Vacuum-Exsiccator über Schwefelsäure und Natronkalk verdunstet; die nach ein bis zwei Tagen entstandenen Krystalle verreibt man mehrmals mit kaltem Wasser, trocknet sie im Vacuum-Exsiccator, und krystallisirt sie aus heissem Chloroform um. Die Verbindung hat die Formel $C_{12}H_{16}O_5$, schmilzt bei 150 bis 152°, löst sich wenig in kaltem Wasser und Aether, besser in heissem Wasser

und Chloroform, noch besser in heissem Alkohol, und wird durch heisse verdünnte Mineralsäuren leicht wieder zerlegt. Nach LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN enthalten je 10 ccm der bei 15 bis 18° gesättigten Lösungen in Aceton, Chloroform, und Alkohol je 34, 364 und 2 mg Monobenzal-Arabit.

Halogene. Durch Einwirkung von Brom wird die l-Arabinose zu l-Arabonsäure, $C_5H_{10}O_6$, oxydirt, die zuerst, jedoch theilweise unzutreffend, von BAUER (J. pr. II, 30, 367 und 34, 46; N. Z. 14, 160 und 17, 21), sodann eingehend von KILIANI beschrieben wurde (B. 19, 3029; 20, 282 und 339). Diese Säure entsteht auch bei gemässigter Oxydation der Arabinose mit Salpetersäure, und lässt sich auf diese Weise sogar bequem darstellen (s. unten); sie bildet sich ferner bei der Einwirkung von Jod auf l-Arabinose in borax-haltiger Lösung (ROMYN, F. 36, 350), bei der Oxydation der Arabinose durch FEHLING'sche Lösung (KJELDAHL, Chz. 19, R. 218), und bei der durch Bacterium xylinum verursachten Oxydations-Gährung der Arabinose (BERTRAND, C. r. 127, 728).

Die Reaction bei Behandlung von Arabinose mit Brom und Silberoxyd oder Bleihydroxyd ist nach KILIANI $C_6H_{10}O_5 + H_2O + Br_2 = 2\,BrH + C_5H_{10}O_6$, und als Nebenproduct entstehen nur Spuren Ameisensäure. Gemäss der von KILIANI und SCHÄFER (B. 29, 1765) verbesserten, und bei der Darstellung aller Aldonsäuren anwendbaren Vorschrift, versetzt man eine Lösung von 20 g Arabinose in 100 g Wasser in einer Stöpselflasche allmählich und unter häufigem Umschütteln mit 40 g Brom, spült, sobald alles Brom absorbirt ist, in eine flache Schale, trägt unter stetem Umrühren Silberoxyd ein, wobei das noch gelöste freie Brom in dem Maasse rasch verdunstet, als Bromwasserstoff an Silber gebunden und so beseitigt wird, bringt die schliesslich völlig entfärbte Lösung in die Flasche zurück, setzt unter starkem Schütteln vorsichtig Silberoxyd in kleinen Antheilen zu, bis gerade aller Bromwasserstoff beseitigt, aber kein überschüssiges Silber in Lösung gegangen ist, sättigt mit Calciumcarbonat, concentrirt die filtrirte Lösung, und zerlegt das auskrystallisirende Calciumsalz durch Oxalsäure. Nach TOLLENS und CLOWES (Z. 49, 953; A. 310, 180) tritt ein regelmässigerer Verlauf der Reaction ein, wenn man das Calciumcarbonat gleich von Anfang an zusetzt: zu einer Mischung von 40 g Arabinose, 360 g Wasser, und 60 g Calciumcarbonat lässt man unter Schütteln und zeitweiligem Eintauchen in kaltes Wasser 60 g Brom zutropfen, treibt nach

24 Stunden aus der erwärmten Lösung den Rest des Bromes durch einen Luftstrom aus, verdampft im Wasserbade zum dünnen Syrup, fällt mittelst Alkohol das Calciumsalz, reinigt es durch Umkrystallisiren, und zerlegt es mit Oxalsäure. RUFF und MEUSSER (B. 34, 1355) fanden das Verfahren von KILIANI und SCHÄFER, das sie in der von RUFF für die Darstellung der d-Erythronsäure angegebenen Modification ausführten (s. oben), vortheilhafter als das von TOLLENS und CLOWES.

Die freie l-Arabonsäure, $CH_2OH.(CHOH)_3.COOH$ oder $C_5H_{10}O_6$, krystallisirt nicht, und zeigt, aus ihren Salzen in Freiheit gesetzt, anfangs schwache Linksdrehung, $\alpha_D = -8{,}5^0$, die jedoch bis $\alpha_D = -48{,}2^0$ zunimmt (ALLEN und TOLLENS, A. 260, 306). Was BAUER für die krystallisirte Säure hielt, ist in Wahrheit deren Lakton, $C_5H_8O_5$, das man nach FISCHER und PILOTY (B. 24, 4216) am besten erhält, indem man arabonsaures Cadmium mit Schwefelwasserstoff zerlegt, und das zum Syrup eingedickte Filtrat einige Zeit stehen lässt. Aus heissem Aceton krystallisirt, bildet das Lakton harte, farblose, doppeltbrechende, und, wenn rein, völlig luftbeständige Nadeln, die bei 86° erweichen, und bei 95 bis 98° schmelzen; die wässerige Lösung zeigt für $p = 9{,}45$ $\alpha_D^{20} = -73{,}9^0$, welche Drehung nach 14 Stunden noch unverändert ist, und wirkt nicht reducirend. Mittelst Formaldehyd entsteht ein Methylen-l-Arabonsäure-Lakton (TOLLENS und WEBER, Z. 49, 954; A. 310, 180), $C_5H_6(CH_2)O_5 + \frac{1}{3}H_2O$, das aber nur ein einziges Mal durch Zufall erhalten wurde; es krystallisirt aus Aceton in Nadeln vom Smp. 120°, und zeigt annähernd $\alpha_D^{20} = +30{,}2^0$. Das Calciumsalz der Arabonsäure, $(C_5H_9O_6)_2.Ca + 4$ oder $5\,H_2O$, ist leicht krystallisirbar, löst sich wenig in kaltem Wasser und Alkohol, liefert, beim Erhitzen mit Isatin und Schwefelsäure auf 159 bis 160°, eine violette Lösung mit charakteristischem Absorptions-Spectrum (YODER und TOLLENS, B. 34, 3461), und ergiebt bei der Oxydation mit Hydroperoxyd und Ferriacetat l-Erythrose (s. oben); das Baryumsalz, $(C_5H_9O_6)_2.Ba$, bildet farblose, längliche, sehr verwachsene Tafeln, das Strontiumsalz, $(C_5H_9O_6)_2.Sr + 5$ oder $7\frac{1}{2}H_2O$, glänzende Krusten farbloser, mikroskopischer Prismen, deren Lösung Rechtsdrehung, für $c = 4{,}3525$ $\alpha_D = +1^0 96'$, besitzt. Das Cadmiumsalz, $(C_5H_9O_6)_2.Cd$, ist in kaltem und heissem Wasser ziemlich löslich, krystallisirt bei dem Ueberschichten dieser Lösung mit Alkohol an der Diffusions-Zone in dünnen, harten, seidenglänzenden, rhombischen Prismen aus, und bildet keine Doppelsalze mit Chlor- oder Brom-Cadmium (BERTRAND,

Bl. III, 5, 554); auch das Ammonium-, das Silber-, das Kupfer-, und das Zink-Salz der Arabonsäure sind krystallinisch. Kocht man die Säure, ihr Lakton, oder auch das Calciumsalz, mit Phenyl-Hydrazin und 50procentiger Essigsäure $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade, so fällt beim Erkalten das Arabonsäure-Phenyl-Hydrazid aus; aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle krystallisirt, bildet es farblose, glänzende, in kaltem Wasser wenig lösliche Blättchen, die bei raschem Erhitzen um 215° unter Zersetzung schmelzen, und die Formel $C_5H_9O_5 . N_2H_2 . C_6H_5$ besitzen (Fischer, B. 23, 2627; Z. 40, 1024). Das Bromphenyl-Hydrazid, $C_5H_9 . N_2H_2 . C_6H_4Br$, schmilzt nach Naumann bei 196 bis 198° und löst sich in 25 Theilen Wasser.

Erhitzt man Arabonsäure mit Pyridin oder Chinolin auf 130 bis 135°, so geht sie zum Theil in die stereo-isomere Ribonsäure über (s. bei Ribose); bei 140 bis 150° zersetzt sie sich, unter Bildung von viel Brenzschleimsäure $C_5H_4O_3$, d. i. Furan-Carbonsäure (Fischer und Piloty, B. 24, 4216).

Das Nitril der l-Arabonsäure, $C_4H_9O_4 . CN$ oder $C_5H_9O_4N$, entsteht durch Wasserabspaltung aus dem Oxim der Arabinose, $C_5H_{11}O_5N$ (s. unten); zu seiner Darstellung erhitzt man, nach Wohl (B. 26, 743; 32, 3668), 20 ccm Essigsäure-Anhydrid mit 1,5 g frisch geschmolzenem Natriumacetat zum Sieden, wirft 4 g trockenes Oxim auf einmal ein, erhält nach Eintritt der sehr heftigen Reaction noch eine Minute im Sieden, giesst sofort in 100 ccm Wasser, saugt die ausfallenden Krystalle ab, reibt sie mit einer Lösung von Natrium-Bicarbonat fein, saugt abermals ab, wäscht sie mit kaltem Wasser, bis das Filtrat farblos abläuft, und krystallisirt aus heissem Wasser um. Das so rein gewonnene Tetracetat des l-Arabonsäure-Nitriles, $C_4H_5(C_2H_3O)_4O_4 . CN$, bildet weisse Krystalle vom Smp. 118°, löst sich wenig in kaltem, ziemlich in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, und spaltet bei der Behandlung mit ammoniakalischer Silberoxyd-Lösung sein Cyan fast quantitativ als Cyansilber ab. Die Reaction erfolgt wesentlich im Sinne der Gleichung $CH_2OH . (CHOH)_3 . CN = CNH + CH_2OH . (CHOH)_2 . COH$, und führt zur l-Erythrose (s. oben), die sich voraussichtlich auf gleiche Weise bis zum Formaldehyd herab weiter abbauen lässt.

Die Angabe, dass bei der Oxydation der l-Arabinose durch Halogene Arabinoson (s. unten) entstehe, hat sich nicht als zutreffend erwiesen; wohl aber wird dieser Körper beim Oxydiren

mittelst Hydroperoxyd und Eisenoxydulsalzen erhalten (MORRELL und CROFTS, Chz. 23, 392).

Salpetersäure. Die Oxydation der Arabinose mit Salpetersäure liefert, entgegen älteren Angaben, weder Schleimsäure noch Zuckersäure (WHEELER und TOLLENS, Z. 39, 855), sondern, je nach den Versuchsbedingungen, wesentlich l-Arabonsäure oder l-Trioxyglutarsäure. Lässt man auf einen Theil Arabinose zwei Theile Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1,2 bei 35° einwirken, so beginnt nach etwa 30 Minuten die Reaction, und dauert sechs Stunden an; verdünnt man, kocht mit überschüssigem Calciumcarbonate, concentrirt das Filtrat, und setzt beim Erkalten etwas Alkohol zu, so erhält man beim Erkalten eine reichliche Krystallisation von arabonsaurem Calcium, das man auf diesem Wege leicht und rasch herstellen kann. Verwendet man aber auf einen Theil Arabinose 2,5 Theile obiger Salpetersäure, digerirt bei 35°, dickt auf dem Wasserbade ein, bis alle Säure entwichen ist, löst in 25 Theilen Wasser, kocht mit Calciumcarbonat, und filtrirt siedend, so krystallisirt beim Erkalten das schwer lösliche Calciumsalz der l-Trioxyglutarsäure aus, während etwas arabonsaures Calcium in der Mutterlauge verbleibt.

Die freie Säure gewinnt man, indem man das Calciumsalz mit Oxalsäure zerlegt, die concentrirte Lösung unter öfterem Umrühren über Schwefelsäure stehen lässt, die Krystalle durch Aufstreichen auf Thonplatten von der Lauge befreit, und sie aus Alkohol umkrystallisirt, oder indem man das Kaliumsalz mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure versetzt, eindampft, und den Rückstand mit Alkohol extrahirt. Die reine l-Trioxyglutarsäure, $C_5H_8O_7$, bildet kleine weisse Warzen oder grössere hexagonale Krystalle vom Smp. 127°, löst sich in Wasser, Alkohol und Aceton, und giebt bei der Reduction normale Glutarsäure; die wässerige Lösung zeigt für $p = 9{,}59$ $\alpha_D^{20} = -22{,}7°$, welche Drehung auch nach 24 Stunden constant bleibt, und wirkt nicht reducirend; ihr moleculares elektrisches Leitungsvermögen fanden RUFF und ROTH (B. 32, 560) in $\frac{1}{52{,}53}$- und $\frac{1}{105{,}3}$-n-Lösung 82,21 und 107,7, ihre Affinitätsconstante 0,132. Das Calciumsalz, $C_5H_6CaO_7 + 3H_2O$, wird aus der concentrirten Lösung der Säure durch Chlorcalcium gefällt, verliert sein Krystallwasser bei 205°, und bildet in Wasser schwer, in Alkohol gar nicht lösliche, ziegelrothe Krystalle; die Umsetzung mit Kaliumcarbonat ergiebt das schön monoklin krystallisirende neutrale Kaliumsalz, $C_5H_6K_2O_7$, dessen

Drehung $\alpha_D = + 9,5^0$, und dessen Axenverhältniss $a:b:c = 1,4631:1:0,7094$, $\beta = 101^0\ 3'$ ist; auch das neutrale Ammonium-Salz krystallisirt, nicht aber das Natrium-, sowie das saure Kalium-Salz; das Silbersalz, $C_5H_6Ag_2O_7$, bildet lichtempfindliche, in Wasser ziemlich lösliche Krystalle vom Smp. 173°; das Baryumsalz, $C_5H_6BaO_7$, sowie das Bleisalz, $C_5H_6PbO_7 + H_2O$, sind weisse, amorphe, in Alkohol unlösliche Massen (KILIANI, B. 21, 3006; WILL und PETERS, B. 22, 1697; FISCHER, B. 24, 1842; HAUSHOFER, B. 21, 3280).

Ein krystallisirtes Chininsalz erhielten NEUBERG und WOHLGEMUTH (H. 35, 41), indem sie das Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zerlegten, das Filtrat kochend mit Chinin bis zur alkalischen Reaction versetzten, den Überschuss mittelst Essigesters auszogen, und hierauf concentrirten; es bildet farblose Nadeln vom Smp. 172°, löst sich wenig in kaltem Wasser und heissem Alkohol, gar nicht in kaltem Alkohol, leicht aber in heissem Wasser, und zeigt $\alpha_D = -112,5^0$. Auch das Brucinsalz scheidet sich in schönen Nadeln ab, die etwas oberhalb 175° schmelzen, und zeigt $\alpha_D = -41,67^0$; das Cinchoninsalz krystallisirt dagegen nur langsam und schwierig.

Die Constitution dieser Trioxyglutarsäure ist $COOH.(CHOH)_3COOH$, ihre Configuration wird durch das Bild

```
      COOH
       |
    H—C—OH
       |
   HO—C—H
       |
   HO—C—H
       |
      COOH
```

wiedergegeben (FISCHER, B. 24, 2683); sie ist verschieden von den isomeren Säuren aus Xylose und Ribose (TOLLENS, A. 254, 318; ALLEN und TOLLENS, A. 260, 306; FISCHER und PILOTY, B. 24, 4214), sowie von der d-Trioxyglutarsäure, die zuerst LIPPMANN (B. 26, 3060) unter den Zersetzungsproducten des Rohrzuckers auffand (s. unten).

Ein Anhydrid oder Lakton der l-Trioxglutarsäure soll nach BADER (Chz. 19, 1851) durch Einwirkung eines grossen Ueberschusses sehr starker Salpetersäure auf Arabinose entstehen, und eine weisse, sehr hygroskopische, in Wasser unter Zischen lösliche

Masse bilden; die Natur dieses Körpers ist aber noch durchaus fragwürdig.

Schwefelsäure, Salzsäure, u. s. f. Gegen verdünnte Säuren ist Arabinose ziemlich widerstandsfähig, so dass z. B. nach 32 stündigem Kochen mit vier- oder zehnprocentiger Schwefelsäure noch 84,5 Proc., nach 60 stündigem Kochen noch 30 Proc. des Zuckers unzersetzt sind (TOLLENS, Z. 38, 1138; SCHULZE und TOLLENS, A. 271, 55; Z. 41, 830); durch concentrirte Schwefelsäure, sowie durch Chlorsulfonsäure, namentlich heisse, wird sie völlig verkohlt, durch anhaltendes Kochen mit Schwefel- oder Salzsäure von mittlerer Concentration (9 bis 10 Proc.) unter Abscheidung von viel Humusstoffen (etwa 40 Proc.), Ameisensäure (etwa 4 Proc.), und anderen Säuren (etwa 12 Proc.) zersetzt (CONRAD und GUTHZEIT, B. 18, 2906; 19, 2575 und 2849); Lävulinsäure entsteht nicht, dagegen viel Furol, namentlich wenn man gewisse Concentrations-Verhältnisse inne hält (TOLLENS und STONE, A. 249, 227; GÜNTHER und TOLLENS, B. 23, 1751). Destillirt man z. B. 1 bis 5 g Arabinose mit 5 g Schwefelsäure und 15 g Wasser, oder mit 100 ccm zwölfprocentiger Salzsäure, so bildet sich nach der Gleichung $C_5H_{10}O_5 = 3H_2O + C_5H_4O_2$ viel Furol (unter Umständen 50 Proc. und mehr), kenntlich an der starken Rothfärbung mit Anilinacetat; concentrirt man es durch partielle Destillation mit Chlornatrium in einer kleinen Menge Flüssigkeit, und fällt es mittelst Ammoniak als Furamin, so erhält man von diesem nahezu 20 Proc. der Arabinose (TOLLENS und STONE, B. 21, 2150; Z. 38, 1135; STONE, B. 23, 2576). Diese Reaction wurde anfänglich zu analytischen Zwecken verwendet. — Durch gemässigte Einwirkung kalter concentrirter Schwefelsäure nach HÖNIG's und SCHUBERT's Vorschrift (M. 6, 746) für Traubenzucker (s. bei diesem), wird auch die Arabinose in gewisse dextrin-ähnliche Körper (Reversions-Producte?) übergeführt, die zumeist dem Araban gleichen, jedoch starke Rechtsdrehung ($\alpha_D = + 242,1$ bis $+ 264,7^0$) aufweisen (ULLIK, Ö. 23, 268); es sind weisse, amorphe, neutrale Massen, die sich leicht in Wasser, nicht in Alkohol lösen, durch Chlorbaryum oder Bleiessig nicht gefällt werden, kein Reductions-Vermögen besitzen, und bei der Hydrolyse mit einprocentiger Schwefelsäure leicht krystallisirte Arabinose ergeben.

Nach Versuchen von BERTHELOT und ANDRÉ (Cr. 123, 625) laufen bei der Einwirkung der Säuren stets drei Reactionen neben einander her, nämlich die Bildung von Furol, die von

Huminsäuren (die in geschlossenen Gefässen besonders leicht und vollständig erfolgt), und die von Kohlensäure (die allmählich, und bei langsamer Destillation sehr reichlich entwickelt wird); je nach den Concentrations- und Temperatur-Verhältnissen überwiegt bald die eine bald die andere dieser Reactionen, ohne dass sich aber die übrigen ganz vermeiden liessen. Aehnliche Erscheinungen treten übrigens auch bei dem andauernden Erwärmen mit organischen Säuren auf; schon VAN LAER beobachtete, dass bei der Destillation mit Milchsäure Furol entweicht, dessen Menge mit der Concentration der Säure erheblich zunimmt.

Alkalien. Mit nicht zu wenig heisser Natronlauge in Berührung, ergiebt die l-Arabinose nach KJELDAHL (N. Z. 37, 18), ziemlich unabhängig von der Zeitdauer und Art des Erhitzens sowie von der Menge des Natrons, aus 1 Mol. Zucker je 1,63 Aeq. Säuren, unter denen sich nach ARAKI viel Milchsäure vorfindet (H. 19, 463).

Alkalien in kleinen Mengen lagern, wie dies LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN bei vielen Zuckerarten nachwiesen, auch die Arabinose um, und zwar entstehen aus l-Arabinose anscheinend l-Ribose (s. diese) und eine noch nicht isolirte Keto-Pentose; da aber die Reaction umkehrbar ist, verläuft sie stets nur bis zu einem ganz bestimmten Gleichgewichts-Zustande (R. 14, 156 und 203; Z. 45, 909 und 1090; B. 28, 3078). — Kocht man eine Lösung von je einem Theile Arabinose und Kalihydrat in zusammen zwei Theilen Wasser unter Rückflusskühlung im Wasserbade bis zum Verschwinden des Reductions-Vermögens, so enthält die Flüssigkeit einige Procente Milchsäure (KATSUYAMA, B. 35, 669).

Oxydations-Mittel; Reductions-Erscheinungen. Auf die Entstehung von Arabinoson und von l-Arabonsäure bei der Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel ist bereits oben hingewiesen worden; beim Kochen mit FEHLING'scher Lösung bilden sich neben Arabonsäure noch andere Säuren, darunter Kohlensäure und Glykolsäure; dagegen wird beim Kochen mit Kupfercarbonat und Kaliumcarbonat hauptsächlich Mesoxalsäure erhalten (KJELDAHL, N. Z. 37, 27).

Während die Zersetzung der Arabinose durch heisse Alkalien allein unter Dunkelfärbung verläuft, lässt sich diese völlig vermeiden, wenn man mit dem Alkali auf nicht mehr als 45° erwärmt und dabei fortwährend Luft zuführt (FROMM, Pf. 64, 575); es erfolgt dann ganz allmähliche Oxydation, als deren Producte

Ameisensäure und 'Aldehyd, nicht aber Milchsäure nachweisbar sind.

Ueber den Verlauf der Oxydation vermittelst gewisser, zur Classe der Oxydasen gehöriger Enzyme, z. B. jener des Leberbreies, ist Näheres nicht bekannt (JACOBY, C. 99 b, 559).

Die Arabinose reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Bildung eines glänzenden Silberspiegels, desgleichen fällt sie alkalische Kupfer- und Quecksilber-Lösungen, worauf weiter unten noch zurückzukommen sein wird.

5. Gährung.

Alkoholische Gährung. Reine Arabinose wird nach SCHEIBLER, LIPPMANN, TOLLENS und STONE (Z. 38, 1156), und TOLLENS und SCHÖNE (Chz. 25, R. 140) weder durch gewöhnliche noch durch rein gezüchtete Bierhefe, mit oder ohne Nährlösung, in alkoholische Gährung versetzt; in Gegenwart anderer, leicht vergährender Zucker tritt eine solche nach CROSS, BEVAN und SMITH ebenfalls nicht ein (C. 97 b, 545), und wo man sie zu beobachten glaubte, waren entweder Spaltpilze zugegen, oder es fand blosse theilweise Assimilation statt, ohne Alkohol- und Kohlensäure-Entwickelung; zu den letzteren Fällen scheint auch die von BENDIX angegebene Vergährung von Arabinose durch Hefe in stark pepton-haltiger Lösung zu gehören (C. 1900, 1136).

FISCHER und THIERFELDER (B. 27, 2031) liessen auf l-Arabinose Reinculturen folgender Gährungserreger drei bis zehn Tage lang bei 24 bis 28° C. einwirken: 1. Saccharomyces Pastorianus I., 2. S. Pastor. II.; 3. S. Pastor. III.; 4. S. cerevisiae I.; 5. S. ellipsoïdeus I.; 6. S. ellips. II.; 7. S. Marxianus; 8. S. membranaefaciens; 9. Brauereihefe Frohberg; 10. Brennereihefe Nr. 128, Rasse 2; 11. Saccharomyces productivus; 12. sogen. Milchzucker-Hefe; kein einziger unter ihnen war aber im Stande, die Arabinose in Gährung zu versetzen. Das Nämliche gilt auch für den, auf der Oberfläche verdorbener Corinthen vorkommenden Schizosaccharomyces octosporus (BEYERINCK, Chz. 18, R. 205).

LINDNER's Versuche führten zu ganz analogen Ergebnissen (C. 1901, 56 und 404), und BUCHNER und RAPP zeigten, dass Arabinose auch durch das im Hefen-Presssafte enthaltene gährungserregende Enzym, die Zymase, nicht verändert wird (B. 31, 1090).

Schimmelpilze der Gattungen Mucor, Penicillium, Botrytis und Monilia, sowie die verschiedenen Arten Amylomyces vermögen

zwar nach Behrens (C. 98b, 1027) und Went (C. 1901b, 650) l-Arabinose zu assimiliren, vergähren sie aber nicht, und erzeugen namentlich keinen Alkohol (Sitnikoff und Rommel, Bl. Ass. 18, 1049); dagegen entsteht solcher in oft nicht unbedeutender Menge bei manchen Spaltpilz-Gährungen, z. B. durch Bacillus aethaceticus, der Alkohol, ziemlich viel Essigsäure, Kohlensäure, Wasserstoff, eine Spur Bernsteinsäure, bei Luftabschluss aber auch viel Ameisensäure liefert (Frankland und Mac-Gregor, N. 69, 33), sowie durch gewisse Bacterien der Darmfäulniss (Salkowski, H. 30, 378).

Milchsäure- und Buttersäure-Gährung. Milchsäure wird aus Arabinose durch zahlreiche Gährungserreger, und je nach den Umständen in sehr verschiedener Weise gebildet; so z. B. giebt der in saurer Milch vorkommende Bacillus Leichmanni ziemlich viel Milchsäure, Essigsäure und etwas Alkohol (Tollens und Schöne, C. 98b, 1013; Chz. 25, R. 140), der Bac. mycoides ziemlich viel i-Milchsäure (Emmerling, B. 30, 1870), ein Pneumonie-Bacillus bis 50 Proc. l-Milchsäure neben viel Essigsäure (Grimbert, C. r. 121, 698), eine Art Bac. coli communis bis 50 Proc. l- und i-Milchsäure neben Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure, Bernsteinsäure, Alkohol und Wasserstoff (Péré, C. 98, 518; Harden, Chz. 25, 353), ein Bac. thermophilus Milchsäure neben Fettsäuren und Kohlensäure (Laxa, Z. B. 22, 379); Henneberg (Ö. 30, 1065) erhielt bedeutende Mengen Milchsäure mittelst Pediococcus lactis acidi, Bac. lactis acidi (Leichmann) und Saccharobacillus Pastorianus (Van Laer). Bacterium casei I bis IV wirken dagegen auf Arabinose nicht ein (Leichmann und Bazarewski, C. 1900b, 56).

Buttersäure entsteht in grosser Menge neben etwas Milchsäure, Gasen, und anderen Producten durch Granulobacillus saccharobutyricus, Varietät immobilis liquefaciens (Schattenfroh und Grassberger, C. 99b, 1060); Bac. orthobutylicus giebt Buttersäure, Essigsäure, Kohlensäure, normalen Butylalkohol, Wasserstoff und etwas Milchsäure (Grimbert, Chz. 17, R. 169).

Oxydations-Gährung. Auf die Vergährung von Arabinose zu l-Arabonsäure durch Bacterium xylinum ist bereits weiter oben hingewiesen worden. Bacterium oxydans, Bact. industrium und Bact. acetosum vergähren sie ebenfalls und liefern neben Essigsäure und etwas Oxalsäure anscheinend auch l-Arabonsäure (Henneberg, C. 98, 747); das diesen Bacterien sonst sehr ähnliche Thermobacterium aceti Zeidler's vermag hingegen Arabinose

nicht anzugreifen. — Oxalsäure erzeugen auch eine Anzahl von BANNING und ZOPF beobachteter Bacterien (Chz. 26, R. 142).

Sonstige Spaltpilz-Gährungen. Ausser den genannten Spaltpilzen vergähren noch eine Reihe anderer die l-Arabinose, obwohl nach BOKORNY nicht gerade leicht und vollständig (Pf. 66, 114). So z. B. erzeugen verschiedene, in der Presshefe und im menschlichen Darme vorkommende Bacterien Alkohol, Essigsäure, höhere flüchtige Fettsäuren, und bis 10 Proc. Bernsteinsäure (SALKOWSKI, H. 30, 378; BENDIX, C. 1900, 1136 und Z. ang. 1900, 302); ähnlich verhalten sich nach BENDIX, besonders in Gegenwart stickstoffreicher Nährlösungen, gewisse Fäulniss-Bacterien, nicht aber die Cholera- und Typhus-Bacillen.

Ueber den fördernden Einfluss, den u. a. auch Arabinose auf das Gedeihen einiger stickstoff-assimilirender Bacterien haben soll, und über die bei ihrer Zersetzung und Assimilation entstehenden Producte, ist näheres nicht bekannt (STOKLASA, Chz. 22, R. 313 und 316).

6. Die Verbindungen der l-Arabinose.

a) Verbindungen mit Säuren, Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Phenolen u. s. f.

Arabinose-Tetranitrat, $C_5H_6(NO_2)_4O_5$, erhält man, nach WILL und LENZE (B. 31, 68), indem man 1 g Arabinose bei 0° in 10 ccm Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,52 löst, der durch Eiswasser gekühlten Lösung tropfenweise 20 ccm Schwefelsäure vom spec. Gewichte 1,84 zufügt, die nach allmählicher Trübung und Abscheidung eines Oeles wieder farblose oder gelbliche Flüssigkeit im Scheidetrichter völlig absitzen lässt, das Oel rasch mit viel Eiswasser abspült, es bis zum Verschwinden der sauren Reaction mit Eiswasser in einem Mörser verreibt, wobei die Masse allmählich fest und bröckelig wird, das Rohproduct mit etwas Alkohol von 90 Proc. digerirt, und es in kaltem absolutem Alkohol löst. Das Tetranitrat bildet farblose monokline Krystalle, die sich, im Röhrchen erhitzt, bei 120° unter Gasentwickelung und Aufschäumen zersetzen, ist im Sonnenlichte so unbeständig, dass bei 50° der Gewichtsverlust schon nach vier Tagen 40 Proc. beträgt, und löst sich leicht in Alkohol, Methylalkohol, Eisessig und Aceton, ziemlich leicht in concentrirter Salpetersäure, nicht aber in kalter Salzsäure; heisse Salzsäure und heisses Wasser zersetzen es, ebenso heisse FEHLING'sche Lösung, die daher reducirt wird. Die Dre-

hung in frisch bereiteter alkoholischer Lösung ist für $c = 4.4$ $\alpha^{20}_{D} = -101{,}3^{\circ}$, und fällt nach 20 Stunden auf -90°.

Arabinose-Tetracetat, $C_5H_6(C_2H_3O)_4O_5$, erhielt STONE (Am. 15, 653) als bitteres gelbliches Oel, das bei -80° fest wird und dann bei -8° schmilzt; scheidet man es aber, nach CHAVANNE (C. r. 134, 661), mittelst Silbercarbonat aus Acetochlor-Arabinose ab (s. unten), so krystallisirt es sogleich in schönen langen Nadeln vom Smp. 80°. Nach STONE ist es unlöslich in kaltem Wasser, unter Zersetzung löslich in heissem Wasser, zeigt in alkoholischer Lösung Rechtsdrehung $\alpha_D = +26{,}39^{\circ}$, und wirkt beim kurzen Kochen mit FEHLING'scher Lösung reducirend.

Acetochlor-Arabinose, $C_5H_6O_4Cl(C_2H_3O)_3$, stellten RYAN und MILLS (S. 79, 704) durch Einwirkung von Acetylchlorid auf trockene Arabinose dar, während CHAVANNE (C. r. 134, 661) sie nach dem, bei der d-Glykose noch näher zu beschreibenden Verfahren von KOENIGS und KNORR (B. 34, 957) gewann; die Constitution ist

$$
\begin{array}{l}
\quad C{<}^{H}_{Cl} \\
/\;\; \cdot \\
\;\; CHO(C_2H_3O) \\
O \quad \cdot \\
\;\; CHO(C_2H_3O) \\
\backslash\;\; \cdot \\
\quad CH \\
\quad\; \cdot \\
\quad CH_2O(C_2H_3O).
\end{array}
$$

Die Verbindung krystallisirt aus Essigester in weissen Nadeln vom Smp. 149 bis 152°, ist schwer löslich in heissem Wasser, das sie theilweise zersetzt, leicht löslich in heissem Alkohol, Methylalkohol, Aether, Chloroform und Benzol, zeigt in Chloroform-Lösung $\alpha^{18}_{D} = -224^{\circ}\,49'$, wirkt stark reducirend, und giebt, in methylalkoholischer Lösung verseift, Methyl-Arabinosid (s. unten), und bei der Behandlung mit Silbercarbonat Arabinose-Tetracetat.

Acetobrom-Arabinose, $C_5H_6O_4Br(C_2H_3O)_3$, krystallisirt nach CHAVANNE (C. r. 134, 661) in farblosen harten Nadeln vom Smp. 137°, löst sich wenig in kaltem, ziemlich in heissem Alkohol und Methylalkohol, leicht in Chloroform, Benzol und Essigsäure, etwas in Aether und heissem Ligroin, und gar nicht in kaltem Wasser, während heisses zersetzend wirkt. Sie zeigt in Chloroform-Lösung $\alpha^{18}_{D} = -283^{\circ}\,30'$, und besitzt starkes Reductionsvermögen.

Arabinose-Benzoat. Ein Benzoat nicht einheitlicher Natur beobachtete STONE (a. a. O.) als amorphe, flockige, bei 68 bis 69°

schmelzende, in kaltem Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Masse.

Arabinosido-Glykonsäure. Diese Säure wird durch Condensation der Arabinose mit d-Glykonsäure (s. diese) mittelst Salzsäuregas ebenso erhalten, wie die Glykosido-Glykonsäure (s. diese), zu deren Typus sie gehört (FISCHER und BEENSCH, B. 27, 2485); bisher konnte sie jedoch nicht rein dargestellt werden.

Methyl-Arabinosid bildet sich gemäss der Gleichung $C_5H_{10}O_5 + CH_3OH = H_2O + C_5H_9O_4.O.CH_3$, und wurde von FISCHER (B. 26, 2400; N. Z. 31, 69) zuerst durch Einleiten von Salzsäuregas in eine methylalkoholische Arabinose-Lösung, oder durch andauernde Einwirkung methylalkoholischer Salzsäure auf Arabinose dargestellt; nach späteren Arbeiten FISCHER's (B. 28, 1156; Z. 45, 531) gewinnt man es in guter Ausbeute (32 Proc.) und auf einfachere als die ursprünglich beschriebene Weise, indem man einen Theil fein gepulverte Arabinose mit vier Theilen acetonfreiem, über Kalk getrocknetem, 0,25 Proc. gasförmige Salzsäure enthaltendem Methylalkohol eine halbe bis eine Stunde rückfliessend kocht, die Lösung im Einschlussrohre oder Autoclaven 50 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, sie auf ein Drittel ihres Volumens concentrirt, wo möglich einige fertige Krystalle einrührt, 12 Stunden stehen lässt, und die anschiessenden Nadeln in heissem Alkohol löst. Beim Erkalten krystallisirt das Methylarabinosid in farblosen, süss schmeckenden Nadeln oder Blättchen, die bei 165° erweichen, bei 169 bis 176° schmelzen, und in kleiner Menge, rasch erhitzt, unzersetzt verdampfen; es löst sich leicht in Wasser, wenig in kaltem Alkohol, fast nicht in Aether, wird durch kochendes Alkali nicht angegriffen, wirkt nicht reducirend, verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin, und wird langsam durch heisse Schwefelsäure, rascher durch Salzsäure hydrolysirt, wobei wieder Arabinose und Methylalkohol entstehen (FISCHER, B. 26, 2400; N. Z. 31, 69). Invertin und Emulsin verändern es nicht (FISCHER, B. 27, 2985).

Auf die Entstehung von Methyl-Arabinosid bei der Verseifung der Acetochlor-Arabinose ist oben hingewiesen worden.

Ein, nach Analogie anderer Zuckerarten (s. unten) zu erwartendes isomeres Methyl-Arabinosid konnte bisher noch nicht isolirt werden.

Aethyl-Arabinosid stellte FISCHER nach seiner älteren Vorschrift dar, doch ist es zweifellos auch nach der vereinfachten neuen zu gewinnen. Das reine Arabinosid, $C_5H_9(C_2H_5)O_5$,

bildet Sterne farbloser Nadeln und Blättchen, schmeckt süss, schmilzt bei 132 bis 135°, ist in kleiner Menge unzersetzt destillirbar, nnd löst sich leicht in Wasser und heissem absolutem Alkohol, wenig in Essigester, und fast nicht in Aether (FISCHER, B. 26, 2400; N. Z. 31, 69). Invertin und Emulsin hydrolysiren es nicht (FISCHER, B. 27, 2985).

Benzyl-Arabinosid, $C_5H_9O_5.CH_2C_6H_5$, erhält man nach FISCHER und BEENSCH (B. 27, 2482), indem man ein gut gekühltes Gemisch von 5 g gepulverter Arabinose und 20 g Benzylalkohol unter Umschütteln mit Salzsäuregas behandelt, bis Lösung erfolgt (1 bis 1½ Stunden), 2 bis 3 Stunden bei Zimmertemperatur stehen lässt, bis das Reductionsvermögen fast ganz verschwunden ist, hierauf in drei Theile Eiswasser eingiesst, sofort mit reinem, angeschlämmtem Baryumcarbonate neutralisirt, das Filtrat nach dem Ausäthern des restlichen Benzylalkohols concentrirt, aus dem Syrup mittelst heissen absoluten Alkohols das Chlorbaryum auszieht, das alkoholische Filtrat eindampft, und das Rohproduct aus heissem Wasser umkrystallisirt. Das reine Benzyl-Arabinosid bildet farblose Blätter und Nadeln vom Smp. 169 bis 170°, schmeckt schwach aber anhaltend bitter, scheidet sich noch aus einprocentiger wässeriger Lösung beim Stehen wieder ab, löst sich auch wenig in heissem Wasser und Alkohol, und zeigt eine Drehung von etwa $\alpha_D^{20} = +215{,}2^\circ$, ohne Multirotation. Mit Hefe (Hefe Frohberg) vergährt es nicht, auch wirkt Invertin nicht ein; heisse verdünnte Säuren hydrolysiren es aber mit Leichtigkeit.

Arabinose-Aethylmercaptal. Diese Verbindung, vermuthlich $C_9H_{20}O_4S_2$, scheint nach der Gleichung $C_5H_{10}O_5 + 2\ C_2H_5.SH = H_{20} + C_9H_{20}O_4S_2$ zu entstehen, wenn man eine Lösung von einem Theile Arabinose in einem Theile rauchender Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,19 allmählich mit einem Theile Aethylmercaptan zusammenschüttelt; die Mischung erstarrt bald zu einem Krystallbrei, den man aus heissem Wasser umkrystallisirt. Der reine Körper bildet feine farblose Nadeln vom Smp. 124 bis 126°, und ist in kaltem Wasser wenig, in heissem leichter löslich (FISCHER, B. 27, 677).

Arabinose-Amylmercaptal, wohl $C_5H_{10}O_4(S.C_5H_{11})_2$, entsteht spontan bei gewöhnlicher Temperatur beim Zusammenschütteln der salzsauren Arabinoselösung mit Amylmercaptan, und ist in Wasser so wenig löslich, dass es auf Wasserzusatz sogleich krystallinisch ausfällt (FISCHER, B. 27, 679). Es gleicht in jeder Hinsicht dem Amylmercaptale der r-Arabinose (s. unten),

bildet farblose Nadeln vom Smp. 132 bis 134°, und ist rechtsdrehend: 0,2 g in 10 ccm absoluten Alkohols gelöst, zeigen im 100 mm-Rohre + 0° 55′ (NEUBERG, B. 33, 2253).

Arabinose-Aethylenmercaptal, $C_5H_{10}O_4 . C_2H_4S_2$, scheidet sich beim Schütteln einer Lösung von einem Theile fein gepulverter Arabinose in einem Theile kalter Salzsäure vom spec. Gewicht 1,19 mit 0,55 Theilen des Mercaptanes schon nach 10 bis 20 Minuten aus; nach einer Stunde saugt man auf der Pumpe ab, wäscht mit kaltem Alkohol und löst in heissem Alkohol; beim Erkalten krystallisiren feine, farblose Nadeln vom Smp. 154°, die sich in acht Theilen kalten Wassers lösen. (LAWRENCE, B. 29, 548; N. Z. 36, 135.)

Arabinose-Trimethylenmercaptal, $C_5H_{10}O_4 . C_3H_6S_2$, wird ebenso dargestellt, schmeckt bitter, und bildet lange geruchlose Nadeln vom Smp. 150°.

Arabinose-Benzylmercaptan, $C_5H_{10}O_4 . (S—CH_2 . C_6H_5)_2$, scheidet sich, wenn man je einen Theil Arabinose (in salzsaurer Lösung) und Mercaptal zusammenschüttelt, nach 1 bis 1½ Stunden völlig ab, und krystallisirt nach dem Absaugen, Abpressen und Waschen mit Wasser, aus Alkohol von 50 Proc. in schönen langen Nadeln vom Smp. 144°, die sich in acht Theilen Alkohol lösen (LAWRENCE, a. a. O.).

l-Arabinose-Formaldehyd. Beim Eindampfen von Arabinoselösung mit Formaldehyd entsteht nach LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN (Amst. Akad. 1900, 373) eine nicht näher untersuchte, erheblich stärker als Arabinose drehende Verbindung.

Ein besser charakterisirtes Derivat, das als Abkömmling des Methylenglykoles zu betrachtende Diformal-Methylen-Arabinosid, erhielten dieselben Autoren (R. 22, 159), indem sie Arabinose drei bis fünf Minuten lang mit Trioxymethylen schmolzen, die Masse in eiskalte concentrirte Schwefelsäure (von 90 Proc.) oder in Phosphorsäure eintrugen, und mit Chloroform auszogen, das Monoformale nicht aufnimmt, Diformale aber leicht löst.

Diformal-Methylen-Arabinosid, $C_7H_{10}O_5$, vermuthlich

```
     HC—O\
    / |    \CH2
   / HC—O/
  O   |
   \ HC—O\
    \ |    \
     CH     \CH2
      |     /
   H2C—O/
```

ist ein weisser, unter 32 mm Druck bei 155° unzersetzt destillirbarer Syrup, löst sich leicht in Chloroform und Methylalkohol, zeigt in letzterer Lösung für $c = 2$ $\alpha_D = -16°$, wirkt erst nach dem Kochen mit verdünnten Säuren reducirend, reagirt nicht mit Essigsäureanhydrid oder Benzoylchlorid, verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin, und enthält daher keine Hydroxylgruppe mehr.

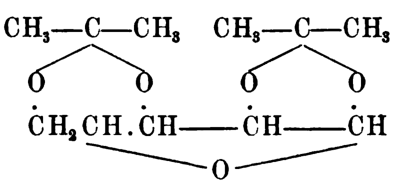
Arabinose-Benzaldehyd scheint analog wie die erst genannte Formaldehyd-Verbindung zu entstehen (LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN, a. a. O).

Arabino-Chloralose, $C_7H_9O_5Cl_3$, bildet sich nach HANRIOT (C. r. 120, 153) in zwei Modificationen, wenn man 25 g Arabinose, 50 g wasserfreies Chloral und 15 Tropfen Salzsäure eine Stunde auf 100° erhitzt, mit Dampf destillirt, und den Rückstand abfiltrirt. Die α-Arabino-Chloralose ist in Wasser ziemlich löslich, schmilzt bei 124°, giebt ein Dibenzoat vom Smp. 138°, und ein amorphes Acetat. Die β-Arabino-Chloralose bildet weisse Krystalle vom Smp. 183° und ist im Vacuum unzersetzt destillirbar, löst sich wenig in kaltem Wasser (in 342 Theilen) und Chloroform, leicht in Alkohol, Aether und Ligroin, und zeigt in wässeriger Lösung die Drehung $\alpha_D = -23{,}2°$. Das Triacetat und Dibenzoat krystallisiren, und schmelzen bei 92° bezw. 138°; Permanganat oxydirt zu einer Säure vom Smp. 257°; Salzsäure und Orcin geben Blaufärbung. Auf das Rückenmark wirkt diese Verbindung erregend, auf die Gehirncentren hypnotisirend ein, und zwar in höherem Grade als Glykoso-Chloralose.

Arabino-Bromalose, $C_7H_9Br_3O_5$, entsteht nach HANRIOT (C. r. 122, 1127) in gleicher Weise wie die obige Verbindung, bildet kleine Krystalle vom Smp. 209°, ist in heissem Alkohol schwer, in anderen Lösungsmitteln gar nicht löslich, und zerfällt beim Kochen mit Alkohol.

Arabinose-di-Aceton. Schüttelt man einen Theil fein gepulverte Arabinose mit 20 Theilen reinem, trockenem, unter guter Kühlung mit 0,5 Proc. Salzsäuregas versetztem Aceton 20 Stunden lang bei Zimmertemperatur, dampft das mit Silbercarbonat und Thierkohle behandelte Filtrat (das FEHLING'sche Lösung nicht reduciren darf) auf dem Wasserbade ein, nimmt den Syrup mit zehn Theilen Aether auf, löst die, beim langsamen Verdunsten erstarrende Masse in drei Theilen Alkohol, versetzt bei 30° mit Wasser bis zur beginnenden Trübung, und kühlt stark ab, so krystallisirt das Arabinose-di-Aceton in farblosen Nadeln vom Smp. 41,5 bis

43°. Es hat die Formel $C_{11}H_{18}O_5$ und vielleicht die Constitution



ist sehr flüchtig, destillirt mit Wasserdampf unter Verbreitung eines beissenden Geruches, kann, in kleiner Menge erhitzt, unzersetzt sublimirt werden, zeigt für $c = 2,4$ $\alpha_D^{20} = +5,4^0$, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin, wenig in kaltem Wasser, fast gar nicht in heissem Wasser (so dass sich die kalt gesättigte Lösung beim Erwärmen trübt), und wird schon durch 0,1 procentige kochende Salzsäure leicht zerlegt (Fischer, B. 28, 1163; N. Z. 34, 181).

Arabinose-Resorcin. Während sich Arabinose mit Phenol und anderen einwerthigen Phenolen nicht ebenso wie mit einwerthigen Alkoholen condensiren lässt (Fischer, B. 26, 2401), gelingt dieses leicht bei Anwendung mehrwerthiger Phenole. Löst man je 1 Mol. Arabinose und Resorcin in sechs Theilen Wasser, leitet unter guter Kühlung Salzsäuregas bis zur völligen Sättigung bei 10° ein, lässt 15 Stunden bei 0 bis 10° stehen, giesst in 10 Theile absoluten Alkohols ein, wäscht den farblosen flockigen Niederschlag mit Alkohol und Aether, trocknet ihn über Schwefelsäure, verreibt ihn mehrmals mit Alkohol, und fällt ihn schliesslich aus wässeriger Lösung mit Alkohol, so erhält man die Verbindung $C_{11}H_{14}O_6$, die nach der Gleichung $C_5H_{10}O_5 + C_6H_6O_2 = C_{11}H_{14}O_6 + H_2O$ entsteht. Sie ist ein farbloses, lockeres, luftbeständiges, geruchloses, fade schmeckendes Pulver, löst sich in Wasser leicht, in Alkohol, Aether, Chloroform, Essigester und Benzol nur spurenweise, wird bei 100° noch nicht verändert, und schmilzt unter Verkohlung bei 275°. Durch Säuren wird sie nur langsam und schwierig hydrolysirt, und unterscheidet sich hierdurch scharf vom Methyl-, Aethyl-Arabinosid, und ähnlichen glykosidartigen Verbindungen; Phenylhydrazin und Alkalien wirken nicht ein, die Kalischmelze ergiebt viel Resorcin; beim zweistündigen Kochen mit fünf Theilen Essigsäureanhydrid unter Rückflusskühlung erhält man ein Gemisch von Acetaten, in Gestalt eines farblosen, körnigen, nicht krystallinischen Pulvers, das sich leicht in heissem Alkohol, nicht aber in Wasser löst, und von siedenden, verdünnten Alkalien theilweise glatt verseift wird; überschüssiges Barytwasser oder basisches

Bleiacetat fällen weisse Niederschläge, die an der Luft rothviolett werden. In wässeriger Lösung zeigt das Arabinose-Resorcin viele Reactionen des Resorcines: es färbt sich mit Eisenchlorid blauviolett, bildet mit Bromwasser ein unlösliches Bromderivat, condensirt sich mit Benzaldehyd und Salzsäure zu einer unlöslichen Substanz, liefert mit Diazobenzolsulfosäure einen rothen, leicht löslichen Farbstoff, giebt aber keine Färbung mit α-Naphtol und Schwefelsäure. Erwärmt man eine alkalische Lösung von Arabinose-Resorcin mit einigen Tropfen FEHLING'scher Lösung, so tritt eine intensiv rothviolette Färbung auf, die nur bei grosser Verdünnung allmählich wieder verschwindet. Wenn man 0,2 g Resorcin in 5 ccm einer wässerigen 0,01 procentigen Arabinoselösung löst, unter Kühlung mit Salzsäuregas sättigt, zwölf Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt, nach dem Verdünnen mit Wasser einen Tropfen Natron zufügt, und dann mit zwei Tropfen FEHLING'scher Lösung aufkocht, so erfolgt noch starke Färbung, ja sogar bei einer Verdünnung von 1:50000 bleibt sie deutlich wahrnehmbar; charakteristisch für Arabinose ist sie jedoch nicht, sondern tritt in gleicher Weise bei fast allen anderen Zuckerarten ebenfalls ein.

Condensirt man ein Mol. Arabinose mit zwei Mol. Resorcin, und giesst die salzsaure Lösung in 40 Vol. absoluten Alkohols und dann in 2 Vol. Aether, oder verdünnt man sie mit 3 Vol. Eiswasser, neutralisirt mit angeschlämmtem Bleicarbonat, verdampft das Filtrat auf dem Wasserbade im Vacuum zum Syrup, laugt mit etwas heissem Alkohol aus, entfernt Reste Blei mittelst Schwefelwasserstoff, und fällt mit Aether, so entsteht vermuthlich die Verbindung $C_{17}H_{20}O_8$, die man aber stets zusammen mit der vorher beschriebenen $C_{11}H_{14}O_6$ in Gestalt eines bräunlichen, in Alkohol löslichen Pulvers erhält, aus dem sie rein noch nicht isolirt werden konnte (FISCHER und JENNINGS, B. 27, 1356; Z. 44, 493).

Arabinose-Brenzcatechin ist der Resorcin-Verbindung ähnlich, und bildet ein graues, amorphes, leicht in Wasser, schwer in absolutem Alkohol, gar nicht in Aether lösliches Pulver; mit Eisenchlorid tritt Grünfärbung ein.

Arabinose-Hydrochinon lässt sich, vermuthlich wegen der Schwerlöslichkeit des Hydrochinons in starker Salzsäure, nicht, oder nur in sehr geringer Menge gewinnen (FISCHER und JENNINGS, a. a. O.).

Arabinose-Phloroglucin erhält man nach COUNCLER

(B. 28, 27), indem man 5,4 g Arabinose und 6 g Phloroglucin in 30 ccm Wasser löst, in die gekühlte Flüssigkeit unter Umrühren langsam Salzsäuregas einleitet, bis alles Phloroglucin gelöst ist, die dicke rothbraune Masse unter eine Glasglocke stellt, die erstarrte rothe Gallerte mit Alkohol fällt und auswäscht, auf eine Thonplatte streicht und trocknet, zerreibt, und nach mehrmaliger Wiederholung dieser Behandlung im Vacuum und ohne Erwärmung trocknet. Das nach der Gleichung $C_5H_{10}O_5 + C_6H_6O_3 = 2\,H_2O + C_{11}H_{12}O_6$ entstehende Arabinose-Phloroglucin gleicht in jeder Hinsicht der analogen, schon länger bekannten Verbindung der l-Xylose (s. bei dieser).

Arabinose-Pyrogallol, $C_{11}H_{14}O_7$, bildet nach wiederholtem Verreiben des Rohproductes mit Methylalkohol, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, ein lockeres, farbloses, nicht krystallinisches Pulver vom Smp. 240°; in Alkohol, Aether, Essigester und Benzol ist es unlöslich, in Eisessig etwas, in Wasser leicht löslich, wird durch Barytwasser und Bleiessig gefällt, und giebt mit Eisenvitriol eine prächtig blaue Färbung (FISCHER und JENNINGS, B. 27, 1361).

b) Verbindungen mit Basen.

Arabinamin, $CH_2OH.(CHOH)_3.CH_2(NH_2)$. Diese Verbindung stellte ROUX (C. r. 126, 1079) durch Reduction des Arabinose-Oximes (s. dieses) mit Natriumamalgam auf ganz dieselbe Weise dar, wie das analoge, schon länger bekannte d-Glykamin aus dem Oxime des Traubenzuckers (s. unten). Es bildet weisse Krystalle vom Smp. 99°, die gleichzeitig schwach süss und alkalisch schmecken, löst sich leicht in Wasser und ziemlich leicht in Alkohol, und zeigt für $c = 5$ $\alpha_D = -4{,}58°$; Multi-Rotation ist nicht vorhanden. Die Reduction mit Jodwasserstoff bei 160° ergiebt normales Amylamin.

Als starke Base liefert das Arabinamin gut charakterisirte Salze: $C_5H_{13}O_4N.HCl$ bildet farblose, leicht in Wasser, wenig in Alkohol lösliche Blätter vom Smp. 138°; $C_5H_{13}O_4N.JH$ weisse Blätter vom Smp. 190°; $(C_5H_{13}O_4N)_2.PtCl_6$ orangegelbe, nicht zerfliessliche, in Wasser leicht lösliche Nadeln; das Oxalat $(C_5H_{13}O_4N)_2.C_2H_2O_4$ farblose, in Alkohol fast unlösliche Prismen vom Smp. 140° und vom Drehungsvermögen $\alpha_D = -13{,}5°$; das Oxamid $(C_5H_{13}O_4N)_2.C_2O_2$ weisse Blätter vom Smp. 217°; das

Pikrat $C_5H_{13}O_4N.C_6H_3O_7N_3$ gelbe, in Alkohol wenig lösliche Spiesse vom Smp. 145°.

An sonstigen Verbindungen sind noch dargestellt: Benzyl-Arabinamin, $C_5H_{11}O_4N = CH.C_6H_5$ (weisse Blätter vom Smp. 161°, in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich); Acetylaceton-Arabinamin, $C_5H_{11}O_4N = C(CH_3).CH_2.CO.CH_3$ (Nadeln vom Smp. 160°, leicht löslich in Wasser und Alkohol); Arabinamin-Ureïd, $C_5H_{11}O_4.NH.CO.NH_2$ (Nadeln vom Smp. 153°, in Wasser leicht, in Alkohol wenig löslich); Arabinamin-Phenylureïd (Nadeln vom Smp. 179°, in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich; giebt ein amorphes, bei 303° unter Zersetzung schmelzendes Tetracarbamat); Mercapto-Arabinoxazolin,

$$CH_2OH.(CHOH)_2.\overset{\frown O \frown}{CH.CH_2.N = C}(SH)$$

(Prismen vom Smp. 173°, leicht in Wasser, wenig in Alkohol löslich; giebt eine unlösliche Silber-Verbindung).

Arabinosimin, $C_5H_{11}O_4N$, dessen Constitution vermuthlich

$$CH_2OH.(CHOH)_2.\overset{NH}{\overbrace{CH.CH}}OH$$

ist, bildet sich nach Lobry de Bruyn und van Leent (R. 14, 34; B. 28, 3082) beim Stehen einer Lösung von Arabinose in bei 18° gesättigtem, etwa 20 Proc. Ammoniak enthaltendem methylalkoholischem Ammoniak, ist aber so löslich, dass es sich erst auf Zusatz von trockenem Aether ausscheidet; es krystallisirt in kleinen, weissen luftbeständigen Nadeln, schmilzt unter Zersetzung bei 124°, ist sehr löslich in Wasser und Alkohol, zeigt in wässeriger Lösung für $c = 10$ $\alpha_D = +83°$, und zersetzt sich unter Ammoniakentwickelung langsam in wässeriger Lösung, und rasch (30 Minuten) beim Kochen mit der äquivalenten Menge verdünnter Säuren, wobei l-Arabinose regenerirt wird. — Bei der Einwirkung von Blausäure auf l-Arabinosimin (oder auch von Cyanammonium auf l-Arabinose) entsteht nach Fischer und Leuchs (B. 35, 3787) l-Glykosaminsäure (s. bei l-Glykose).

Arabinose-Aldazin erhält man nach der Gleichung

$$2\,C_5H_{10}O_5 + \begin{matrix} NH_2 \\ \cdot \\ NH_2 \end{matrix} = 2\,H_2O + \begin{matrix} N = CH.(CHOH)_3.CH_2OH \\ | \\ N = CH.(CHOH)_3.CH_2OH, \end{matrix}$$

wenn man 2 Mol. des Zuckers (aber höchstens 4 g auf einmal) mit 1 Mol. Hydrazinhydrat und mit trockenem absolutem Methylalkohol (30 ccm) auf dem Wasserbade 15 Minuten bis zur Lö-

sung, und dann noch zwei Stunden erwärmt, und die klare erkaltete Flüssigkeit tropfenweise in ein Gemisch trockenen absoluten Aethers mit etwas trockenem Aceton einrührt; dieses bindet das überschüssige Hydrazinhydrat als in Aether leicht lösliches Dimethyl-Tetrazin, während das Aldazin unlöslich ausfällt, und nach dem Waschen mit Aether noch feucht in den Vacuum-Exsiccator gebracht wird. Getrocknet ist es ein weisses, lockeres, mikrokrystallinisches, sehr hygroskopisches Pulver, löst sich leicht in Wasser und Methylalkohol, nicht aber in Aether, Benzol und Chloroform, reagiert neutral, bleibt in kalter wässeriger Lösung lange Zeit, und in verdünntem wässerigem Alkali ziemlich lange beständig, zerfällt aber in Berührung mit verdünnten Säuren sofort in Arabinose und Hydrazinsalz (Davidis, B. 29, 2308).

Hydrazinhydrat in heisser alkoholischer Lösung wirkt auf Arabinose zersetzend (Radenhausen, Z. 44, 768); über Verbindungen mit substituirten Hydrazinen s. unten.

Arabinose-Oxim, $C_5H_{10}O_4.NOH$, entsteht gemäss der Gleichung $C_5H_{10}O_5 + NH_3O = H_2O + C_5H_{11}O_5N$, wenn man eine alkoholische Hydroxylamin-Lösung bekannten Titers auf dem Wasserbade erwärmt, zwei Drittel der äquivalenten Menge reiner krystallisirter Arabinose einträgt, und langsam erkalten lässt; man erhält sofort 85 Proc., und aus den Laugen noch 11 Proc. Ausbeute (Wohl, B. 26, 743; 32, 3667). Das Oxim krystallisirt nach Ruff (B. 31, 1573) aus Methylalkohol in farblosen prismatischen Blättern vom Smp. 138 bis 139°, löst sich leicht in Wasser und in heissem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und Methylalkohol, und zeigt Multirotation; die constante Drehung ist für $c = 8{,}182$ $\alpha_D = + 13{,}31°$. Beim Schmelzen mit Alkali spaltet es nach Wohl Blausäure ab, und beim Acetyliren nach Liebermann's Methode ergiebt es unter heftiger Reaction das Tetracetat des l-Arabonsäure-Nitriles. Die Reduction des Oximes führt zu dem schon oben beschriebenen Arabinamin.

Arabinose-Ureïde. Beim Zusammenschmelzen von Arabinose und Harnstoff oder unsymmetrisch substituirten Harnstoffen, beim Kochen der alkoholischen Lösungen unter Druck, sowie beim Erwärmen der wässerigen Lösungen mit etwas Salzsäure, entstehen amorphe Verbindungen vom Typus $C_5H_{10}O_4 = N.CO.NH_2$, die jenen der d-Glykose gleichen (s. diese), erheblich schwächer rechts drehen als Arabinose, bisher aber nicht

näher untersucht sind (LOBRY DE BRUYN und SCHOORL, R. 19, 398; SCHOORL, R. 22, 31).

Arabinose-Semicarbazon. Mischt man heisse Lösungen von je 1 Mol. der Componenten in 95 procentigem Alkohol und kocht rückfliessend eine Stunde im Wasserbade, oder verschmilzt man die Componenten bei 100°, so erhält man gemäss der Gleichung

$$C_5H_{10}O_5 + CO{<}{}^{NH.NH_2}_{NH_2} = H_2O + CO{<}{}^{NH.N=C_5H_{10}O_4}_{NH_2},$$

Arabinose-Semicarbazon. Die Verbindung krystallisirt in feinen Nadeln vom Smp. 164°, ist in kaltem Wasser leicht, in heissem Alkohol und Methylalkohol wenig, in Aether, Benzol und Chloroform gar nicht löslich, zeigt Linksdrehung (0,1 g in 50 ccm Wasser — 0,15°; 0,5 g in 100 ccm 95 procentigem Alkohol — 0,35°), und wird beim Erwärmen mit Benzaldehyd glatt in dessen Semicarbazon und in Arabinose zerlegt (W. HERZFELD, Z. 47, 604).

Arabinose-Thiosemicarbazon, $C_5H_{10}O_4 = N.NH.CS.NH_2$, erhielten NEUBERG und NEIMANN (B. 35, 2056) durch anhaltendes Kochen der concentrirten wässerigen Lösung der Componenten mit viel absolutem Alkohol. Es ist ein weisses, in Wasser leicht, in heissem Alkohol etwas, sonst fast unlösliches Krystallpulver, und liefert nicht, wie analoge Verbindungen einfacherer Aldehyde und Ketone, mit überschüssigem Silbernitrate eine unlösliche und fast quantitativ ausfallende Silberverbindung.

Arabinose-Amidoguanidin. Löst man je 1 Mol. Arabinose und Amidoguanidin $C{\lt}\begin{matrix}NH_2\\NH\\NH.NH_2\end{matrix}$, letzteres als Nitrat, fein gepulvert, in möglichst wenig absolutem Alkohol, indem man zwei Stunden unter Rückflusskühlung kocht, und lässt in einer Kältemischung erkalten, so krystallisirt das Nitrat der Verbindung $C_6H_{14}N_4O_4$ oder $CH_2OH.(CHOH)_3.CH = N.NH.C{\leqslant}{}^{NH}_{NH_2}$; es bildet weisse Nädelchen vom Smp. 125°, und löst sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol, und gar nicht in Aether (RADENHAUSEN, Z. 44, 768).

Arabinose-Phenyl-Hydrazon, $C_{11}H_{16}N_2O_4$, entsteht gemäss der Gleichung $C_5H_{10}O_5 + H_2N.N{<}{}^{H}_{C_6H_5} = H_2O + CH_2OH.(CHOH)_3.C{\leqslant}{}^{H}_{N_2H.C_6H_5}$ bei der von FISCHER (B. 20, 821) ent-

deckten Einwirkung des Phenylhydrazines auf die Arabinose. Nach CHAVANNE (C. r. 134, 661) und TANRET (Bl. III, 27, 392) scheidet es sich bei 20 Minuten langem Erwärmen einer Lösung von einem Theile Arabinose in einem Theile Wasser mit zwei Theilen Phenylhydrazin auf 100° in weissen Krystallen vom Smp. 151 bis 153° ab, löst sich bei 15° in 85 Theilen Wasser, in 75 Theilen absolutem Alkohol, und in 30 Theilen Alkohol von 90 Proc., ist fast unlöslich in Aether und Benzol, und zeigt, in 80procentigem Alkohol gelöst, $\alpha_D = +2{,}5°$; mittelst Chloroform lässt es sich nach HERZFELD und STOLLE (Bl. Ass. 14, 376) aus der alkoholischen Lösung nicht abscheiden.

Arabinose-p-Bromphenyl-Hydrazon, $C_{11}H_{15}BrN_2O_4$, stellt man nach FISCHER (B. 24, 4214; 27, 2490) am besten dar, indem man Lösungen von 5 g Arabinose in 50 Theilen Wasser, und von 6 g p-Bromphenyl-Hydrazin in 80 Theilen warmem Wasser und 20 Theilen fünfprocentiger Essigsäure mischt, und das Gemenge nach dem Erkalten einige Zeit stehen lässt; bereits nach fünf bis zehn Minuten scheidet sich die Verbindung $C_5H_{10}O_4 . N_2H . C_6H_4Br$ aus. Sie bildet kugelige Aggregate farbloser feiner Nadeln, sintert rasch erhitzt bei 150° und schmilzt bei 160° unter Zersetzung und Gasentwickelung, löst sich schwer in heissem Wasser (in 40 Theilen), wenig in heissem Alkohol und Aether, ziemlich in heissem Alkohol von 50 Proc., und krystallisirt beim Erkalten dieser sowie der wässerigen Lösung rasch wieder aus; starke Salzsäure löst sie leicht, und spaltet sie in die Componenten. Diese Verbindung ist für Arabinose sehr charakteristisch, und ihrer schweren Löslichkeit in Wasser wegen zum Nachweise der Arabinose sehr geeignet (s. unten).

Nach einer, von HERZFELD (B. 28, 442; A. 288, 114) aufgefundenen allgemeinen Reaction tritt beim Kochen der Hydrazone der Zuckerarten mit Benzaldehyd meist glatte Spaltung in die entsprechenden Benzaldehyd-Hydrazone und die Zucker ein, die auf solche Weise häufig leicht rein dargestellt, abgeschieden, oder gereinigt werden können. Bei manchen Hydrazonen, namentlich den substituirten, verläuft jedoch die Reaction schwieriger und unter secundären Zersetzungen. In solchen Fällen lässt sich, nach RUFF und OLLENDORFF (B. 32, 3234), der Benzaldehyd vortheilhaft durch Formaldehyd ersetzen: man löst 1 g des Hydrazones in 2 bis 3 ccm frisch destillirter heisser 40procentiger Formaldehyd-Lösung, erhitzt im Wasserbade (je nach der Natur der Verbindung 5 bis 60 Minuten), äthert das ölig ausgefallene

Formaldehyd-Hydrazon aus, concentrirt die Lösung auf dem Wasserbade, nimmt den Syrup mit Wasser auf, wiederholt dies erforderlichen Falles einige Male, und entfernt die Reste Meta-Formaldehyd mittelst absoluten Alkohols; es hinterbleibt dann ein farbloser, rasch und völlig krystallisirender Zuckersyrup.

Arabinose-α-Methylphenyl-Hydrazon scheidet sich aus einer Mischung heisser concentrirter Arabinoselösung mit der äquivalenten, in der molecularen Menge Eisessig gelösten Menge des Hydrazines sehr rasch aus, bildet weisse Krystalle vom Smp. 161°, löst sich wenig in Wasser und absolutem Alkohol, und zeigt, in diesem gelöst, für $c = 0,5$ $\alpha_D = + 4,3^0$, in Eisessig gelöst $\alpha_D = - 21,8^0$ (Lobry de Bruyn und van Ekenstein, R. 15, 97 und 226; Z. 46, 672 und 873). Nach Ruff und Ollendorff (a. a. O.) sowie Neuberg (B. 35, 963) erhält man diese und ähnliche Verbindungen leichter und noch reiner, indem man sie sich aus der neutralen alkoholischen Lösung der Componenten abscheiden lässt (B. 32, 3234).

Arabinose-α-Aethylphenyl-Hydrazon bildet nach Lobry de Bruyn und van Ekenstein hellgelbe Nadeln vom Smp. 153°, löst sich wenig in Wasser und absolutem Alkohol (100 ccm bei 16° gesättigter Lösung enthalten 0,4 g), und zeigt, in absolutem Methylalkohol gelöst, keine Drehung, in Eisessig gelöst $\alpha_D = - 24,6^0$.

Arabinose-α-Amylphenyl-Hydrazon krystallisirt nach denselben Forschern in hellgelben Nadeln vom Smp. 120°, ist wenig löslich in Wasser und absolutem Alkohol (100 ccm der wie oben bereiteten Lösung enthalten 3,6 g), leicht löslich in absolutem Methylalkohol, und zeigt in diesem gelöst keine Drehung, in Eisessig gelöst $\alpha_D = + 2,8^0$.

Arabinose-α-Allylphenyl-Hydrazon scheidet sich in hellgelben Nadeln vom Smp. 145° aus, ist wenig löslich in Wasser und absolutem Alkohol (100 ccm der wie oben bereiteten Lösung enthalten 0,5 g), leicht löslich in Methylalkohol, und zeigt in diesem gelöst keine Drehung, in Eisessig gelöst $\alpha_D = -2,4^0$.

Arabinose-α-Benzylphenyl-Hydrazon bildet weisse Nadeln vom Smp. 170°, löst sich wenig in Wasser und absolutem Alkohol (100 ccm Lösung enthalten 0,06 g), etwas in absolutem Methylalkohol (100 ccm Lösung enthalten 0,4 g), und zeigt in letzterem gelöst $\alpha_D = -14,6^0$, und in Eisessig gelöst $\alpha_D = -12,8^0$. Browne und Tollens (B. 35, 963) fanden, dass sich die Verbindung in 370 Theilen 80procentigem Alkohol löst, und in methyl-

alkoholischer Lösung die Drehung $\alpha_D^{10} = -12^0$ besitzt; kocht man unter Rückflusskühlung auf dem Wasserbade 2 g Substanz mit 14 g 95 procentigem Alkohol, 1,6 g Benzaldehyd, und 10 g Wasser fünf Stunden, oder 1,37 g Substanz mit 12 g 75 procentigem Alkohol und 1 g 40 procentigem Formaldehyd (nach Eindampfen im Kölbchen auf $^1/_3$ Volumen) zwei Stunden, so erfolgt völlige und sehr glatte Spaltung.

Arabinose-Diphenyl-Hydrazon scheidet sich nach NEUBERG (B. 33, 2254) quantitativ ab, wenn man ein Gemisch von 1,5 g Arabinose in concentrirter wässeriger Lösung mit 1,85 g des Hydrazines in absolut alkoholischer Lösung 15 Minuten im Wasserbade erwärmt, oder in der Kälte 24 Stunden stehen lässt. Es hat die Zusammensetzung $C_{17}H_{20}O_4N_2$, bildet weisse Nadeln vom Smp. 218°, zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie die entsprechende Verbindung der r-Arabinose (s. diese), und dreht, wenn man 0,2 g in 4 ccm reinem Pyridin nebst 6 ccm absoluten Alkohols löst, im 100 mm-Rohre $+0^0 42'$.

Arabinose-β-Naphtyl-Hydrazon bildet nach LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN braune Nadeln vom Smp. 141°, löst sich wenig in Wasser und 96procentigem Alkohol (100 ccm Lösung enthalten 0,22 bezw. 0,62 g), besser in absolutem Methylalkohol, und zeigt in diesem die Drehung $\alpha_D = +22{,}5^0$, und in Eisessig gelöst $\alpha_D = +7^0$.

HILGER und ROTHENFUSSER (B. 35, 1841) glauben, dass das Hydrazon auf diese Weise nicht rein gewinnbar ist, um so mehr, als es sich in wasserhaltigem Zustande als lichtempfindlich und unbeständig erweist. Durch Lösen von 1 g Arabinose in 1 ccm warmem Wasser und 1 g des Hydrazines in 40 ccm warmem Alkohol von 90 Proc., Mischen der Flüssigkeiten, und kurzes Stehen des Filtrates erhielten sie das Hydrazin in weissen Nadeln vom Smp. 176 bis 177°; in 100 ccm 96procentigem Alkohol lösen sich nur 0,1816 g, in heissem Alkohol ist aber die Löslichkeit ziemlich gross.

Nach LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN (B. 35, 3082) sollen sich diese Differenzen daraus erklären, dass das β-Naphtyl-Hydrazon (und vielleicht auch das Benzylphenyl-Hydrazon) in zwei isomeren Formen auftreten kann, und zwar scheint sich aus der schwach sauren Lösung die niedriger schmelzende, leichter lösliche, und weniger beständige auszuscheiden; HILGER und ROTHENFUSSER (B. 35, 4444) bestreiten dies aber, da man die unreinen braunen Verbindungen durch blosse Umkrystallisation

aus Alkohol von 96 Proc. (nicht von 30 bis 60 Proc.) in reine weisse überführen, und diese aus alkoholischer (statt aus wässeriger) Lösung auch unmittelbar gewinnen kann.

Arabinose-Nitrobenzoyl-Hydrazon. Während Arabinose durch Hydrazinhydrat in heisser alkoholischer Lösung unter Gelbfärbung zersetzt wird, geht sie mit substituirten Hydrazinen, z. B. mit dem Nitrobenzoyl-Hydrazin, $C_6H_4(NO)_2 - CO.NH.NH_2$, leicht Verbindungen ein. Erhitzt man z. B. eine alkoholische Lösung von einem Molecül dieser Base und einem Molecül Arabinose unter Rückflusskühlung, bis sie wasserklar wird, destillirt im Wasserbade fast zur Trockne, und krystallisirt nach dem Waschen mit Alkohol und Aether aus Alkohol um, so erhält man die Verbindung $CH_2OH.(CHOH)_3.CH{=}N.NH.CO.C_6H_4(NO_2)$; sie bildet schneeweisse Tafeln vom Smp. 175°, ist in heissem Alkohol leicht, in kaltem Wasser und in Aether gar nicht löslich, und wird von heissem Wasser in ihre Bestandtheile zerlegt (RADENHAUSEN, Z. 44, 768).

Arabinose-p-Hydrazonobiphenyl. Löst man nach MÜLLER (B. 27, 3105) p-Hydrazinobiphenyl, $C_6H_5.C_6H_4.NH.NH_2$, in heisser verdünnter Essigsäure, und setzt nach dem Erkalten eine concentrirte wässerige Arabinoselösung hinzu, so scheidet sich sofort, oder doch] sehr bald, die Verbindung $C_5H_{10}O_4{:}N-NH.C_{12}H_9$ als gelbe gelatinöse Masse ab. Man reinigt sie mittelst Knochenkohle und krystallisirt sie aus heissem Weingeist um, was jedoch nur langsam und schwierig erfolgt; sie bildet dann Warzen sehr feiner, farbloser Krystalle, die bei 138 bis 140° unter Zersetzung schmelzen, und löst sich in kaltem Wasser und Aether kaum, in heissem Wasser nur sehr wenig.

Arabinose-Benzhydrazid, $C_{12}H_{16}N_2O_5$, entsteht gemäss der Gleichung $C_5H_{10}O_5 + C_7H_8N_2O = H_2O + C_{12}H_{16}N_2O_5$, wenn man je ein Molecül Arabinose und Benzoësäure-Hydrazid, $C_6H_5.CO.NH.NH_2$, mit 20 bis 25 Theilen 96procentigen Alkohols im Wasserbade rückfliessend 30 Minuten erhitzt, und die abgeschiedene Masse umkrystallisirt, oder wenn man die Lösung von je einem Theile der Componenten in fünf bis sechs Theilen Wasser ein bis zwei Tage stehen lässt. Es bildet weisse, glänzende, dünne Blättchen, die nach SUBASCHOW (Z. 46, 270) unter Zersetzung bei 184°, nach DAVIDIS (B. 29, 2310) erst bei 212° schmelzen, ist kaum löslich in kaltem Wasser sowie in kaltem oder heissem 96procentigem Alkohol, etwas löslich in heissem Weingeist und heissem Wasser, und wird durch letzteres alsbald theilweise zersetzt.

Arabinose-Phenyl-Osazon, $CH_2OH.(CHOH)_2.C = (N_2H.C_6H_5).CH(N_2H.C_6H_5)$, entsteht beim Kochen der Arabinose oder ihres Hydrazones mit Phenylhydrazin, gemäss der Gleichung $C_5H_{10}O_5 + 2C_6H_5.N_2H_3 = 2H_2O + H_2 + C_{17}H_{20}N_4O_3$. Diese, zuerst von SCHEIBLER (N. Z. 13, 86) beobachtete Verbindung erhält man nach KILIANI (B. 20, 339) am besten, indem man einen Theil Arabinose mit zwei Theilen salzsaurem Phenylhydrazin, 3 Theilen Natriumacetat und 20 Theilen Wasser im Wasserbade erhitzt, wobei die Abscheidung bald beginnt, und nach einer Stunde vollendet ist; die voluminöse gelbe Masse wäscht man mit kaltem Wasser, und krystallisirt sie aus heissem Wasser oder, nach WHEELER und TOLLENS (Z. 39, 856), aus Aceton um. Aus unreinen Lösungen fällt das Osazon zunächst in öligen Tropfen aus, die jedoch bald zu einer festen braungelben Masse erstarren. Das reine Osazon ist arsengelb, und schmilzt, aus Aceton, in dem es leicht löslich ist, umkrystallisirt, bei 160°; wie bei allen Osazonen muss man, um constante Ergebnisse zu erreichen, die Substanz im Capillarrohre möglichst rasch, und auf stets gleichmässige Weise erhitzen (FISCHER, B. 20, 827; 21, 987; TOLLENS, Z. 39, 917). In kaltem Wasser, Aether, Benzol und Ligroin ist es unlöslich, in heissem Wasser, Alkohol, Aceton und Pyridin löslich; kaltes Pyridin nimmt, nach NEUBERG (B. 32, 3384) 25 Proc., heisses 60 Proc. Osazon auf, und erhöht auch die Löslichkeit in allen anderen Mitteln. In „Pyridin-Alkohol", d. h. in einem Gemenge von 4 ccm reinem Pyridin und 6 ccm absolutem Alkohol gelöst, zeigen 0,2 g Osazon, im 100 mm-Rohre bei Natriumlicht, die constante Drehung $+1^\circ 10'$ (NEUBERG a. a. O.). In vierprocentiger alkoholischer Lösung ist ebenfalls Rechtsdrehung vorhanden, $\alpha_D = +18{,}9^\circ$, die indess rasch verschwindet (ALLEN und TOLLENS, Z. 40, 1033); aus letzterem Umstande erklärt es sich wohl, dass BAUER (J. pr. II. 43, 112), sowie FISCHER (B. 23, 385; 24, 1840) das Osazon anfänglich für optisch inactiv ansahen. In kaltem wässerigem Alkali ist das Arabinosazon, wie alle Osazone, unlöslich (WILL, B. 24, 402). Concentrirte Salzsäure spaltet es in Phenylhydrazin und Arabinoson, $CH_2OH.(CHOH)_2.CO.COH$ oder $C_5H_8O_5$, das schwach rechtsdrehend befunden wurde (FISCHER, B. 22, 87; 24, 1840); auf die Entstehung dieser Substanz bei der Oxydation der Arabinose mit Hydroperoxyd und Ferrosalzen ist schon weiter oben hingewiesen worden. Wie alle in heissem Wasser löslichen Osazone giebt aber nach FISCHER und ARMSTRONG (B. 35, 3141) auch das Arabinosazon schon beim Kochen

mit Benzaldehyd Phenylhydrazin ab, und geht dabei in sehr glatter Weise in das Oson über; man benutzt hierzu eine Lösung des Osazones in 150 ccm Wasser nebst der eben ausreichenden Menge Alkohol.

Arabinose-p-Bromphenyl-Osazon, $C_{17}H_{18}O_3N_4Br_2$, fällt nach NEUBERG (B. 32, 3384) beim zweistündigen Erwärmen der Componenten aus, und rascher beim Kochen des Arabinose-Hydrazones oder -Oximes mit essigsaurem p-Bromphenyl-Hydrazin. Unrein bildet es perlmutterglänzende Flitter, rein aus Alkohol feine gelbe Nadeln, oder aus verdünntem Pyridin sechseckige Platten, die bei 185° sintern, und bei 196 bis 200° schmelzen. In Ligroin ist es unlöslich, in kaltem Wasser und heissem Chloroform schwerlöslich, in heissem Wasser, Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Aether, Essigester, Benzol, Toluol, und Pyridin leicht löslich; die Lösung in „Pyridin-Alkohol", bereitet wie oben angegeben, zeigt die Drehung +0° 28'.

Arabinose-Methylphenyl-Osazon kann durch Kochen einer Lösung der Componenten nicht gewonnen werden (NEUBERG, B. 35, 963).

Verbindungen mit Diaminen: Mischt man zwei Molecüle Arabinose und ein Molecül o-Diamidobenzol in neutraler wässeriger Lösung und dampft diese, unter öfterem Ersatze des Wassers bis fast zur Trockne ein, so erhält man neben einem Gummi, der im Rückstande verbleibt, das schön krystallisirte Arabino-o-Diamidobenzol:

$$C_5H_{10}O_5 + C_6H_4(NH_2)_2 = C_6H_4{<}^{NH}_{NH}{>}C_5H_8O_4 + H_2O + H_2.$$

Es bildet weisse, etwas bitter schmeckende Nadeln vom Smp. 235°, ist rechtsdrehend, wirkt nicht reducirend, löst sich in siedendem Wasser und Alkohol wenig, in Aether gar nicht, ist bei stundenlangem Kochen mit starken Säuren und Alkalien beständig, und wird aus der alkalischen Lösung durch Essigsäure unverändert wieder ausgefällt; das chlor- und bromwasserstoffsaure Salz löst sich in kaltem Wasser leicht, in verdünnter Salzsäure ziemlich, und krystallisiert aus dieser in grösseren Blättern, aus Wasser in kugeligen Gebilden kleiner Blätter. — In ganz analoger Weise entsteht das Arabino-m-p-Diamidotoluol,

$$C_6H_3(CH_3){<}^{NH}_{NH}{>}C_5H_8O_4,$$

das kleine, weisse, noch schwerer lösliche Nadeln, vom Smp. 238°, darstellt.

Auch die Arabino-γ-Diamidobenzoësäure,

$$COOH.C_6H_3{<}{}^{NH}_{NH}{>}C_5H_8O_4 + 2H_2O,$$

entsteht auf dem nämlichen Wege; aus heissem Wasser, das sie nur wenig löst, erhält man kleine Nadeln, aus der ammoniakalischen Lösung, beim Verdampfen im Wasserbade, grössere Prismen vom Smp. 235°, die das erste Molecül Krystallwasser bei 100°, das zweite bei 120° abgeben. Die Verbindung ist wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, wirkt nicht reducirend, zeigt Rechtsdrehung, und reagirt schwach sauer. Sie verbindet sich mit Säuren und Basen, gegen die sie ebenso beständig ist, wie das Arabino-o-Diamidobenzol; das salzsaure Salz ist krystallinisch, zerfällt aber schon in Berührung mit kaltem Wasser, das Salz $(C_{12}H_{18}N_2O_6)_2.Ba$ bildet eine weisse, amorphe, in Alkohol unlösliche Masse, und das Silbersalz, das sich auf Zusatz ammoniakalischer Silbernitratlösung ausscheidet, ist in viel Ammoniak löslich, fällt aber beim Kochen wieder aus (GRIESS und HARROW, B. 20, 3111). — Untersuchungen zu Folge, die SCHILLING an der analogen Diamidobenzoësäure-Verbindung der d-Glykose (s. diese) ausgeführt hat, erscheint die von GRIESS angegebene Constitutionsformel zweifelhaft, und es dürfte vielmehr ein Derivat des Benzimidoazoles vorliegen (B. 34, 905).

Arabinose-Lecithin soll nach BING völlig der analogen Verbindung der Glykose gleichen (s. diese).

Arabinose-Cyanhydrin. Wie KILIANI nachwies (B. 10, 3029), verbindet sich, gleich vielen anderen Aldehyden, auch die Arabinose direct mit Blausäure. Da aber die Configuration der Arabinose eine unsymmetrische ist (s. unten), so kann die Anlagerung der Blausäure in zweierlei Weise erfolgen, und es entstehen daher gleichzeitig die Nitrile zweier bei C* stereoisomerer Arabinosecarbonsäuren, $CH_2OH.(CHOH)_3.\overset{*}{C}HOH.COOH$, die als l-Mannonsäure und l-Glykonsäure erkannt wurden (FISCHER, B. 23, 2134 und 2623). Die Nitrile selbst sind bisher nicht isolirt worden; die beiden Säuren werden bei Besprechung der betreffenden Zucker beschrieben werden. Durch Anlagerung von Blausäure an Arabinosimin oder von Cyanammonium an Arabinose, entsteht nach FISCHER und LEUCHS (B. 35, 3787) l-Glykosaminsäure (s. bei l-Glykose).

Arabinosate. Verbindungen der Arabinose mit den Alkalien und alkalischen Erden erhielt SCHEIBLER nur in Gestalt

farbloser schleimiger Flüssigkeiten, die sich beim Stehen langsam, beim Kochen sofort gelb färbten, und von Alkohol gefällt wurden; nach SULEIMAN (Chz. 24, R. 55) scheiden sich, beim Eingiessen kalter Lösungen von Arabinose und Baryum- oder Strontium-Oxydhydrat in zwei Theile 96 procentigen Alkohols bei 0°, die Verbindungen $(C_5H_{10}O_5)_2 . BaO$ und $(C_5H_{10}O_5)_2 . SrO$ als weisse Niederschläge aus, die sich an der Luft gelblich färben, und sich beim Trocknen zersetzen.

Mit wässerigem Ammoniak oder Hydroxylamin bilden sich nach RISCHBIETH (B. 20, 2673) keine, oder vielleicht nur sehr lösliche und unbeständige Verbindungen.

Ammoniakalischer Bleiessig giebt nach SCHEIBLER eine gelbe Fällung, die an der Luft rasch braun wird.

Verbindungen mit Borsäure und Biboraten erwähnt LAMBERT (C. r. 108, 1010), beschreibt sie aber nicht näher.

7. Nachweis und Bestimmung der Arabinose.

a) Arabinose allein, qualitativ.

Eindeutige Reactionen auf l-Arabinose sind nur in sehr beschränktem Maasse bekannt; die meisten Methoden sind für mehrere oder alle Pentosen charakteristisch, so wie für alle arabinose-liefernden, also einfache oder zusammengesetzte Arabane und Pentosane enthaltenden Materialien (WHEELER und TOLLENS, Z. 39, 848), andere auch für Methyl-Pentosen und Glykuronsäure-Derivate (s. diese), noch andere, z. B. jene der Resorcinverbindung gegen FEHLING'sche Lösung (FISCHER und JENNINGS, B. 27, 1356) auch für zahlreiche andere Zuckerarten, oder sogar, wie die Blaufärbung mit concentrirter Schwefelsäure und Kaliumnitrit, ganz allgemein für Aldehyde und verwandte Körperclassen (GAVARD, J. ph. VI, 17, 374).

Nach FISCHER (B. 27, 2491) erkennt man die Arabinose am sichersten mittelst ihres Bromphenyl-Hydrazones; ein Theil Arabinose in einprocentiger wässeriger Lösung, und eine frisch bereitete Lösung von zwei Theilen p-Bromphenylhydrazin (auf einen Theil dieses Körpers 3,5 Theile Essigsäure von 50 Procent und zwölf Theile Wasser enthaltend) giebt bei Zimmertemperatur schon nach 30 Minuten Krystalle des Hydrazones, das nach einigen Stunden in reichlicher Menge vorhanden, und leicht zu identificiren ist; auch mit halbprocentiger Arabinoselösung erfolgt noch Reaction, obwohl langsamer. Zuweilen krystallisirt etwas

Acetyl-p-Bromphenylhydrazin mit aus, doch ist dieses leicht zu erkennen, und vermöge seiner grossen Löslichkeit in heissem Alkohol abzutrennen.

Die Abscheidung der Arabinose in Form ihres Benzylphenyl-Hydrazones, ihres Benzhydrazides, ihres p-Bromphenyl-Osazones usw., kommt hauptsächlich für ihre Trennung von anderen Zuckerarten in Betracht, und wird bei deren Besprechung weiter unten erörtert werden.

Wichtig für die Erkennung der Arabinose ist auch die Darstellung und Abscheidung ihres Osazones (s. oben); löst man 0,5 g des gepulverten Osazones rasch in 12 g warmem Eisessig und kühlt sofort auf Zimmertemperatur ab, so zeigt diese Lösung kein wahrnehmbares Drehungsvermögen, während z. B. das sehr ähnliche Osazon der l-Xylose (s. unten) unter ganz gleichen Umständen im 100 mm-Rohre deutliche Linksdrehung (etwa — 1,3°) erkennen lässt (FISCHER, B. 23, 385). Nach MAQUENNE (C. r. 112, 799) ist, wie für viele andere Zuckerarten, so auch für Arabinose schon die Menge des Osazones charakteristisch, das sie unter gewissen, genau einzuhaltenden Verhältnissen liefert; mischt man 1 g des krystallisirten Zuckers mit 100 ccm Wasser und 5 ccm einer Lösung, die in 100 ccm je 40 g Phenylhydrazin und Eisessig enthält, erwärmt eine Stunde auf 100°, kühlt ab, sammelt den Niederschlag auf einem gewogenen Filter, wäscht ihn mit 100 ccm Wasser, und trocknet bei 100°, so erhält man, falls der Zucker Arabinose war, genau 0,27 g Osazon.

IHL gab zuerst an (Chz. 9, 231; N. Z. 17, 304), dass alkoholische Lösungen einiger Phenole, mit gewissen Zuckerarten versetzt, und unter Zusatz von Salz- oder Schwefelsäure vorsichtig erwärmt, intensive Färbungen annehmen, die auch beim Verdünnen mit Wasser beständig sind; ihr Auftreten beruht, wie schon TOLLENS (Chr. 11, 77) und IHL (N. Z. 17, 284) vermutheten, und NEUBERG (H. 31, 564) bestätigte, nicht auf Verbindungen der Phenole mit Furol, sondern auf Verbindungen mit den entstehenden Humusstoffen, und kann demgemäss bei solchen Substanzen ausbleiben, die, wie z. B. gewisse Oxycellulosen, bei der Einwirkung verdünnter Säuren viel Furol abspalten (TOLLENS, A. 286, 301; Z. ang. 1896, 46).

Nach IHL lassen so Resorcin und Pyrogallol mit Arabinose eine gelbrothe Färbung entstehen, α-Naphtol eine rothe, β-Naphtol eine lichtgelbe, und Phloroglucin eine cochenille- bis kirsch-

rothe. Die von Reichl (D. 235, 232) und Reinitzer (H. 14, 453) empfohlene salzsaure Orcinlösung giebt schon in der Kälte eine blauviolette, beim Erwärmen aber eine erst röthliche, dann violettblaue Färbung, während sich zuletzt blaugrüne Flocken abscheiden, deren Lösung in starkem Alkohol einen höchst charakteristischen Streifen, zwischen *C* und *D*, zum Theil fast auf der Linie *D* des Spectrums liegend, aufweist. Nach Bial (Chz. 26, R. 92, und 143; Bioch. 1, 664) zeichnet sich durch besondere Empfindlichkeit eine Lösung von 1 g Orcin in 500 ccm 30procentiger Salzsäure aus, der man 25 Tropfen officineller Eisenchloridlösung zugesetzt hat; erhitzt man von dieser in einem Reagensrohre 4 bis 5 ccm zum Sieden, und lässt, nach dem Entfernen von der Flamme, einige Tropfen, oder höchstens 1 ccm der zu prüfenden Flüssigkeit, z. B. Harn zufliessen, so bewirkt allein die Gegenwart von Pentosen die sofortige Abscheidung einer reichlichen grünflockigen Fällung, oder wenigstens die Entstehung einer beim Abkühlen hervortretenden, prachtvoll grünen Färbung; der grüne Niederschlag löst sich leicht in Amylalkohol, und zeigt in dieser Lösung ein charakteristisches Absorptionsspectrum. Auch Kraft fand diesen Nachweis sehr empfindlich und sicher (C. 1902 b, 482), während Brat (Bioch. 1, 147) das eisenchlorid-freie Reagens vorzieht, das nach ihm unterhalb 95° ebenfalls nur auf Pentosen, und erst oberhalb 96° auch auf Methylpentosen und gewisse Glykuronsäure-Derivate einwirkt; Neubauer kam auf Grund vergleichender Versuche zu dem analogen Schlusse, dass die Bial'sche Reaction zwar sehr empfindlich, aber keineswegs für Arabinose charakteristisch sei, vielmehr nicht nur mit Glykuronsäure-Derivaten, sondern auch mit zahlreichen andern Aldosen eintrete (M. 24, 460). Nach Bial (Bioch. 1, 664) sind jedoch diese Einwände unbegründet, wenn die Probe genau in der oben angegebenen (gegenüber seiner ursprünglichen Beschreibung etwas abgeänderten) Weise angestellt wird.

Nach Wheeler und Tollens (B. 22, 1046; Z. 39, 843 und 40, 866) bereitet man ein sehr empfindliches Reagens, indem man gleiche Volume reiner, völlig salpetersäurefreier Salzsäure von 1,19 specifischem Gewichte und Wasser mischt, und hierzu etwas mehr Phloroglucin fügt, als sich beim Schütteln löst; diese Flüssigkeit darf sich weder beim Stehen, noch beim Erwärmen trüben und roth färben. In der Kälte reagirt sie nicht mit Arabinose, beim Erwärmen aber entsteht eine schön kirschrothe Farbe, und die heiss dargestellte Lösung zeigt im Spectrum einen

dunkeln, sehr charakteristischen Streifen, fast genau zwischen *D* und *E* (ALLEN und TOLLENS, A. 260, 289; Z. 40, 1025).

Besonders genaue Resultate ergiebt dieses Verfahren in der von TOLLENS (B. 29, 1202) als „Absatzmethode“ bezeichneten Form: Man bringt in ein Probeglas von 15 mm Durchmesser 2,5 bis 3 ccm der zu prüfenden Lösung, 1 Vol. reine Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,19, und 25 bis 30 mg Phloroglucin, erwärmt langsam auf einer schon vor dem Spectralapparate eingestellten Flamme, erhitzt unter Beobachtung des Absorptionsstreifens bis fast zum Aufwallen (wobei Trübung und Verdunkelung eintritt), filtrirt nach zwei bis drei Minuten die rasch abgekühlte Lösung über ein kleines feuchtes Saugfilter, wäscht den dunkeln Niederschlag zwei bis drei Mal mit Wasser (wobei er einen violetten, für die Pentosen aber nicht charakteristischen Stich annimmt), schleudert das Wasser ab, giesst Alkohol von 93 Proc. auf, und bringt die Lösung, unter vorsichtigem Zusatze von etwas mehr Alkohol, vor den Spectralapparat; noch Arabinoselösung von 0,05 Proc. lässt so einen scharfen, schön abgegrenzten, und trotz zuweilen vorhandener Trübung sehr deutlichen Absorptionsstreifen erkennen, von dem die mancherlei anderen Zucker, die bei directer Prüfung ebenfalls Färbungen, Absätze, und leichte Streifen ergeben, in dieser alkoholischen Lösung nicht einmal eine Andeutung ersehen lassen (TOLLENS, Z. 46, 404).

Zur Prüfung von Harn auf Arabinose (oder Xylose) empfahl SALKOWSKI (C. 92 b, 483) ursprünglich die Phloroglucin-Reaction, wobei jedoch eine Parallelprobe mit einem normalen Harne, und eine Controle auf Löslichkeit des rothen Farbstoffes in Amylalkohol erforderlich ist. Da aber einerseits Glykuronsäure und manche ihrer Derivate diese Reaction ebenfalls geben, andererseits Traubenzucker sie erheblich stört, so ist nach neueren Versuchen SALKOWSKI's (H. 27, 507) die Orcin-Reaction (s. oben) vorzuziehen; eine Controle kann durch Destillation des Harnes mit Salzsäure, und Prüfung des Destillates auf Furol (mittelst Anilinacetates) vorgenommen werden. Nach TOLLENS (B. 29, 1202) ist mit Hülfe der „Absatzmethode“, besonders bei vorheriger Klärung durch Blutkohle, 0,1 Proc. Arabinose noch sicher nachweisbar, und 0,05 Proc. unter Umständen noch erkennbar. JAKSCH (Z. f. Heilkunde 20, 195) hält diese Methode für die zuverlässigste, und dabei für ebenso empfindlich wie die vieldeutige Reaction mit FEHLING'scher oder einer ähnlichen Lösung, oder mit Phenylhydrazin; die Abscheidung der Arabinose als Osazon

bleibt jedoch immerhin analytisch sehr werthvoll, namentlich da man dieses aus Harn in höchst charakteristischen, äusserst dünnen, sehr langen, geschwungenen, radial ausstrahlenden, hellgelben Nadeln zu erhalten pflegt.

b) Arabinose allein, quantitativ.

Die quantitative Bestimmung der Arabinose kann mittelst FEHLING'scher, SACHSSE'scher oder OST'scher Lösung geschehen, über deren Darstellung und Anwendung bei Besprechung des Traubenzuckers Näheres mitgetheilt werden wird. Nach MARTIN reduciren 100 Theile Arabinose aus FEHLING'scher Lösung 225,16 Theile Kupferoxyd, welche Menge sich, wie auch WEISER und ZAITSCHEK (Pf. 93, 98) bestätigten, in verdünnter Lösung etwas erhöht, und es ist $y = 2{,}939 + 2{,}099\ x - 0{,}00304\ x^2$, worin x das Gewicht der Arabinose, y jenes des reducirten Kupfers bezeichnet. LIPPMANN gab an, dass 1 g Arabinose, in einprocentiger Lösung, aus unverdünnter FEHLING'scher Lösung 1,832 g Kupfer reducire (B. 17, 2238), BAUER, dass 100 ccm FEHLING'scher Lösung durch 0,4303, 100 g SACHSSE'scher Lösung durch 0,4375 g Arabinose reducirt werden, dass also Arabinose ein geringeres Reductionsvermögen zeige als Traubenzucker (L. V. 36, 304). STONE fand jedoch das Umgekehrte, denn aus einer Mischung von 70 ccm der FEHLING'schen mit 30 ccm der Zuckerlösung reducirte 1 mg Arabinose in 1-, $^3/_4$-, $^1/_2$- und $^1/_4$ procentiger Lösung, bei vier Minuten Kochzeit, 1,945, 1,929, 1,958 und 2,000 mg Kupfer, demnach mehr wie Traubenzucker (B. 23, 3791). Mittelst OST'scher Lösung findet man, gewichtsanalytisch arbeitend, bei zehn Minuten Kochzeit, für 50 mg Arabinose 152 mg Kupfer; maassanalytisch werden 50 ccm Lösung, enthaltend 298,7 mg Kupfer, durch 109,5 mg Arabinose entfärbt (OST, B. 23, 3003; Z. 41, 97). Man hat z. B., bei 10 Minuten Kochzeit, gewichtsanalytisch:

mg Cu	mg Arab.	mg Cu	mg Arab.	mg Cu	mg Arab.	mg Cu	mg Arab.
50	17,0	110	36,3	170	55,9	230	77,3
60	20,3	120	39,5	180	59,2	240	81,3
70	23,5	130	42,8	190	62,7	250	85,5
80	26,7	140	46,0	200	66,2	260	87,6
90	29,9	150	49,3	210	69,8	270	94,6
100	33,1	160	52,6	220	73,5	280	99,6
						290	105,9
						298.7	109,5

Tabellen, die die Benutzung der später zu erörternden Arbeitsweise nach KJELDAHL ermöglichen, hat dieser Forscher auch für Arabinose aufgestellt (N. Z. 37, 29).

Arbeitet man nach der, ebenfalls noch später zu besprechenden Vorschrift von PFLÜGER, die 30 Minuten Kochzeit bedingt, so fällt das Reductionsvermögen nach WEISER und ZAITSCHEK (L. V. 53, 219) etwas mit zunehmender Concentration:

g Arabinose	0,0113	0,0356	0,0905	0,1112	0,1228	0,1535	0,1842	0,2149
g red. Kupfer . . .	0,0278	0,0764	0,1931	0.2341	0,2546	0,3142	0.3680	0,4175
1 mg Kupfer entspricht g Arabinose	0,396	0,463	0.468	0.475	0,482	0,488	0,500	0,515.

Ein Verfahren, das auf wenigstens einprocentige Lösungen von Arabinose (z. B. viele Harne) unmittelbar, auf verdünntere nach dem Concentriren im Vacuum anwendbar ist, besteht in der Abscheidung des Diphenyl-Hydrazones (NEUBERG und WOHLGEMUTH, H. 35, 51). Man verdampft z. B. 100 ccm Harn nebst zwei Tropfen 30procentiger Essigsäure auf dem Wasserbade zu 40 ccm, setzt 40 ccm 96 procentigen Alkohol zu, filtrirt nach dem Erkalten und zweistündigem Stehen vom Niederschlage ab, wäscht mit 40 ccm Alkohol von 50 Proc. nach, erwärmt mit 1,4 g reinem Diphenyl-Hydrazin eine halbe Stunde im Wasserbade unter Ersatz des Weingeistes, und lässt 24 Stunden stehen; filtrirt man nun die Krystalle in einem GOOCH-Tiegel ab, spült mit der Mutterlauge nach, und wäscht mit 30 ccm Alkohol von 30 Procent aus, so verbleibt das Diphenyl-Hydrazon als blendend weisse Masse, die, nach vorsichtigem Trocknen im Tiegel bei 89° bis zur Gewichtsconstanz, kaum eine Verfärbung zeigen darf.

Eine andere, von TOLLENS und seinen Schülern STONE, GÜNTHER, und CHALMOT ausgearbeitete Methode zur quantitativen Bestimmung der Arabinose beruht auf der Ermittelung des bei ihrer Zersetzung durch Säuren entstehenden Furols (B. 21, 2150 und Z. 38, 1135; B. 23, 1751 und 24, 695); der nämlichen Reaction wie die Arabinose selbst kann man nach VOTOČEK (Chz. 26, R. 141; Z. B. 27, 662) auch ihre Hydrazone unterwerfen, und diese unmittelbar zur Gewinnung des Furols verwenden. Man pflegt letzteres in Form seiner Verbindungen mit Ammoniak, Phenylhydrazin, Pyrogallol, Phloroglucin, Semioxamazid $\begin{matrix} CO.NH.NH_2 \\ | \\ CO.NH_2 \end{matrix}$ (KERP und UNGER, B. 30, 591), Barbitursäure (JÄGER und UNGER, B. 35, 4440), u. s. f.,

zur Abscheidung zu bringen, und hierbei entweder maass- oder gewichtsanalytisch zu verfahren.

Die Titrirmethode mit Phenylhydrazin entspricht nach GÜNTHER und TOLLENS weder in der ursprünglichen, noch in der von ihnen und STONE verbesserten Gestalt den erforderlichen Ansprüchen (B. 24, 3019 und 3577), und wird daher nicht mehr angewandt; auch eine Modification von GRÉGOIRE und CARPIAUX (Messung des aus dem überschüssigen Hydrazine durch Kupfersulfat entwickelten Stickstoffes) hat sich nicht bewährt (Bl. B. 12, 143). Das gewichtsanalytische Verfahren von CHALMOT und TOLLENS (B. 24, 3579) ist in der von FLINT und TOLLENS (B. 25, 2912; Z. 44, 430; L. V. 42, 381) vervollkommneten Form wie folgt auszuführen: Man destillirt 5 g Substanz mit 100 ccm zwölfprocentiger Salzsäure (specifisches Gewicht 1,06) in einem Kolben von 250 bis 300 ccm Inhalt auf einem Bade von ROSE'schem Metalle bei 145 bis 150°, und lässt, sobald ein Tropfen des Destillates mit Anilinacetat Rothfärbung zeigt, so viel unverdünnte Salzsäure (specifisches Gewicht 1,06) in den Kolben nachfliessen, dass das Volum der Flüssigkeit constant bleibt, — am besten jedesmal 30 ccm, indem man zugleich das Destillat in Antheilen von je 30 ccm in kleinen Cylindern auffängt. Nach zwei Stunden ist die Zersetzung vollendet, die rothe Anilinacetat-Reaction tritt nicht mehr auf, und das gesammte Destillat wird nun in einem 1,5-Liter-Kolben mit fein zerriebener trockener Soda neutralisirt, mit Essigsäure schwach angesäuert, und mit Wasser zu 500 ccm aufgefüllt; wurden weniger als 400 ccm Destillat erhalten, so fügt man auf je hieran fehlende 50 ccm noch 10,2 g Kochsalz zu, im Ganzen also so viel Kochsalz, dass schliesslich in den 500 ccm 81,5 g davon enthalten sind, d. i. jene Menge, die beim Sättigen von 400 ccm zwölfprocentiger Salzsäure mit Soda entsteht. Man erreicht hierdurch, dass der Gehalt der Lösung an Kochsalz, sowie dessen weiterer Einfluss, ein stets constanter ist. Zu der auf 500 ccm aufgefüllten Lösung setzt man nun 10 ccm oder, falls nöthig, mehr, einer nicht über einige Tage alten Lösung, die in 100 ccm 12 g Phenylhydrazin und 7,5 g Eisessig enthält, rührt 30 Minuten stark um, am besten mittelst eines durch Laboratoriumsturbine getriebenen Glasstabes, filtrirt nach weiteren 30 Minuten das Hydrazon über ein Filter von Asbest, oder besser noch von Glaswolle, nicht zu rasch ab (binnen einer halben bis einer Stunde!), wäscht mit 100 ccm Wasser nach, saugt möglichst trocken ab, und trocknet hierauf 1½ Stunden bei 50 bis 60° in

einem Strome trockener, verdünnter Luft, die zwecks Abgabe mitgerissener Spuren Schwefelsäure ein mit Stückchen Calciumcarbonat gefülltes Schutzrohr passirt hat. — Das von KRUG (Chz. 17, R. 112) empfohlene längere Stehenlassen der, das Furol-Hydrazon enthaltenden Flüssigkeit vor der Filtration, und das Lösen anhaftender Reste des Niederschlages mittelst Alkohols, hat sich als unnöthig erwiesen.

Diese Methode, zu deren Ausführung STANEK (Z. B. 24, 227) auch einen automatisch wirkenden Apparat construirte, ist besser, rascher, und sicherer als das Titrirverfahren, und vermeidet den Hauptfehler des letzteren, indem etwa entstehende Lävulinsäure und ähnliche Stoffe, aus so verdünnter Lösung durch Phenylhydrazin nicht mitgefällt werden; in Gegenwart von Rohrzucker, Invertzucker, Stärke, u. s. f. (nicht aber in der von Cellulose) erhält man allerdings, unter sonst gleichen Umständen, etwas verminderte Ausbeuten an Hydrazon, doch beträgt die Differenz nicht mehr als ein bis zwei Procent des Resultates; auch kann man weniger als ein Procent Arabinose, d. i. 0,05 g in 5 g Substanz, nicht direct bestimmen, weil die entsprechende Menge Furolhydrazon in den Fällungs- und Waschflüssigkeiten gelöst bleibt, und sich nicht mehr abscheidet. Da der Factor zur Berechnung auf Arabinose variirt, z. B. wenn 5 g Substanz 2,5 Proc. oder weniger Furol geben, 53 beträgt, wenn 5 g 5 Proc. oder mehr Furol liefern, aber 49, so mussten, zwecks Aufstellung allgemein brauchbarer Formeln, synthetische Versuche, unter Anwendung bekannter Mengen Arabinose, angestellt werden. Diese ergaben, nach TOLLENS und MANN (Z. 44, 432), dass man setzen kann: Menge Arabinose = (Menge Hydrazon × 1,2126) oder (Furol × 2,30). Für das Furol selbst hat man: (Menge Hydrazon × 0,516) + 0,0104, welche letztere Zahl die Correctur für die nicht zur Abscheidung gelangende Hydrazonmenge vorstellt; für „Pentosen“ unbestimmter Natur nimmt man am besten einen Mittelwerth der Zahl für Arabinose und Xylose, nämlich: (Menge Hydrazon × 1,0095) + 0,0083, oder (Furol × 2,09). Da in den Pflanzen aber ursprünglich nicht die Pentosen, sondern die Pentosane enthalten sind, für die die Formel $C_5H_8O_4$ die wahrscheinlichste ist, so thut man besser, die gefundenen Werthe auf Pentosane umzurechnen; nach der Gleichung $C_5H_{10}O_5 : C_5H_8O_4 = 150 : 132$ ist der Factor hierfür $\frac{132}{150} = 0{,}88$, und mit diesem hat man also die für die Pentosen gewonnenen Zahlen zu reduciren, oder sofort anzusetzen: Menge

Araban = (Menge Hydrazon × 1,0671), und Menge Pentosan = (Menge Hydrazon × 0,8957).

Ein von HOTTER (Chz. 17, 1743) empfohlenes Verfahren, das Furol mittelst Pyrogallol zu bestimmen, hat sich nicht in die Praxis einzuführen vermocht; sehr gut bewährte sich hingegen die von COUNCLER (Chz. 18, 966; B. 28, 27) angegebene Abscheidung des Furols in Form seines Phloroglucides, das gemäss der Gleichung $C_5H_4O_2 + C_6H_6O_3 = 2H_2O + C_{11}H_6O_3$ entsteht, in verdünnter Salzsäure sehr wenig löslich ist (in 100 ccm der betreffenden Concentration etwa 0,9 mg), und auch in Gegenwart von Lävulinsäure rein, und frei von Beimischungen erhalten wird. Die von KRÜGER und TOLLENS (Z. ang. 1896, 40; Z. 46, 21 und 195), KOMERS und STIFT (Ö. 26, 627), KRÖBER (C. 1901, 477; Ö. 30, 162), und TOLLENS, RIMBACH und KRÖBER (Z. ang. 1902, 477), als einfach, rasch, genau und gleichmässig stimmend anerkannte Methode wird, KRÖBER's Vorschrift gemäss, am besten wie folgt ausgeführt: Zu dem, nach Angabe von FLINT und TOLLENS, erhaltenen Destillate fügt man die doppelte Menge (also einen starken Ueberschuss) des zu erwartenden Furols an reinstem Phloroglucin des Handels, gelöst in warmer, verdünnter Salzsäure vom specifischen Gewichte 1,06, ergänzt mit ebensolcher Salzsäure auf 400 ccm, rührt gut durch, und setzt, falls ein Tropfen der Flüssigkeit nach drei Stunden noch Anilinacetat-Papier röthet, noch etwas von der salzsauren Phloroglucin-Lösung hinzu; nach 12 bis 14, längstens nach 24 Stunden filtrirt man unter gelindem Absaugen über ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter, oder über einen mit Asbest beschickten, entsprechend vorgerichteten, gewogenen GOOCH'schen Porcellantiegel, wäscht mit 150 ccm Wasser, das man immer nur in kleinen Mengen aufgiesst, sobald die Oberfläche des Niederschlages nur mehr eben feucht ist, trocknet die möglichst abgesaugte und völlig chlorfreie Substanz vier Stunden im Wasser-Trockenschranke bei 97 bis 98°, höchstens bei 98,5 bis 100°, lässt sie, in ein passendes mit eingeschliffenem Deckel versehenes Wägegläschen eingesetzt, erkalten, und wägt sie im geschlossenen Gefässe, da sie sonst in Folge ihrer grossen Hygroskopicität Wasser anzieht und sich weiter zu oxydiren beginnt. Die Umrechnung des Phloroglucides (das nur annähernd, aber nicht genau der Formel $C_{11}H_6O_3$ entspricht) auf Furol, bezw. Pentosen und Pentosane, geschieht am besten auf Grund empirisch ermittelter Werthe, die KRÖBER tabellarisch zusammengestellt hat; es entsprechen z. B. Grammen Phloroglucid:

0,030	0,050	0,100	0,150	0,200	0,250	0,300 g Phloroglucid
0,0391	0,0611	0,1161	0,1710	0,2255	0,2795	0,3335 g Arabinose
0,0344	0,0538	0,1022	0,1505	0,1984	0,2460	0,2935 g Araban
0,0358	0,0559	0,1063	0,1565	0,2065	0,2563	0,3060 g Pentose
0,0315	0,0492	0,0935	0,1377	0,1817	0,2256	0,2693 g Pentosan.

Die Behauptung von WELBEL und ZEISEL (Chz. 19, 814 und 1319), dass der (geringe) Diresorcin-Gehalt des käuflichen reinen Phloroglucines schädigend wirke, ist nach COUNCLER (Chz. 19, 1233; 21, 2), KOMERS und STIFT (Ö. 26, 627; 27, 19), und KRÖBER (a. a. O.), unzutreffend, und es ist ganz unnöthig, das kostspielige chemisch-reine Präparat anzuwenden.

Ebenso haben sich die Angaben nicht bestätigt, dass die Bestimmungen ganz ungenau ausfallen, wenn Cellulose, Stärke, Rohrzucker, Traubenzucker, und andere Hexosen zugegen sind, denn diese ergeben zwar nach WARNIER (R. 17, 377), SESTINI (C. 98 b, 132), und anderen Forschern etwas Furol, doch überschreitet dessen Menge nach STOKLASA (Z. B. 23, 291) für 100 g Traubenzucker nicht 0,222 g, und nach TOLLENS, KRÖBER und RIMBACH (Z. ang. 1902, 508) für 100 g Rohrzucker und Cellulose nicht 0,50, bezw. 0,27 bis 0,65 g. In Gemengen von Arabinose und Rohrzucker sollen nach ANDRLIK (Z. B. 23, 314) steigende Mengen Rohrzucker die Furolbildung begünstigen, so dass man 0,6 bis 0,9 Proc. Arabinose zu viel findet, und Correcturen vornehmen muss, deren Werthe aus empirisch ermittelten Tabellen zu entnehmen sind; STIFT hat jedoch dieses Verhalten nicht bestätigt gefunden (Ö. 28, 256).

Alle Pentosen- und Pentosan-Bestimmungen, die auf Feststellung der beim Destilliren mit verdünnten Säuren entstehenden Furolmengen beruhen, werden natürlich unzuverlässig, sobald noch andere, unter den nämlichen Umständen gleichfalls Furol- oder Methylfurol-liefernde Substanzen zugegen sind; als solche kommen, neben Glykuronsäure-Verbindungen, Oxycellulosen, Methyl-Pentosen und -Pentosane, u. dgl., namentlich die oben besprochenen Furoide in Betracht, und da deren Existenz keinem Zweifel mehr unterliegen kann, so lässt sich nicht leugnen, dass zur Zeit alle einschlägigen Analysen nur conventionellen Werth haben, und mit mehr oder minder grossen Unsicherheiten behaftet erscheinen, deren Beträge aber, mangels geeigneter Methoden, im Einzelnen vorerst nicht ermittelt werden können. Arbeitet man jedoch stets genau gleichmässig und den obigen Vorschriften entsprechend, so fallen auch die Ergebnisse gleich-

mässig und zuverlässig aus, und bieten zu Zweifeln, wie sie z. B. Jäger und Unger (B. 35, 4440) äusserten, keinen Anlass (Tollens, B. 36, 261).

Nach Fraps (Am. 25, 201) wird noch eine weitere Fehlerquelle durch die sog. Furaloide bedingt, Stoffe, die sich fast immer, und oft zu 7 bis 23 Proc. in den mittelst Salzsäure gewonnenen Destillaten vorfinden sollen, und erst bei wiederholten Destillationen völlig zersetzt werden; ihre Muttersubstanzen sind nicht sicher bekannt, unterscheiden sich aber bestimmt von den Pentosen und Pentosanen, sind z. B. fast völlig verdaulich, und werden durch starke Salzsäure (vom specifischen Gewichte 1,25) leicht hydrolysirt.

Ein Verfahren, das die Mitfällung der Furaloide und der aus ihnen, aber auch der aus Stärke, Rohrzucker, Cellulose, u. s. f. entstehenden, angeblich nicht mit Furol identischen, sondern nur nahe verwandten Substanzen ausschliessen, und zudem noch die übrigen oben erwähnten Fehlerquellen fast völlig vermeiden soll, ist die Abscheidung des Furols in Gestalt seiner Verbindung mit Barbitursäure (Jäger und Unger, B. 35, 4440; 36, 1222). Man destillirt nicht gerade 400 ccm, sondern die bis zum völligen Austreiben des Furoles meist nöthigen 600 ccm ab (und zwar nicht zu langsam, da sonst Furol verändert oder zerstört wird), setzt auf je einen Theil Furol acht Theile reinster, in zwölfprocentiger Salzsäure gelöster Barbitursäure hinzu, rührt in den ersten Stunden einige Male um, filtrirt den Niederschlag nach 24 Stunden im Gooch'schen Tiegel ab, und wäscht ihn aus. Die Verbindung, $C_4H_3O.CH.C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO-NH}{CO-NH}{>}CO$, ist ein körniges, rein gelbes, leicht filtrirbares Pulver, lässt sich bei 105° ohne Veränderung trocknen, ist in zwölfprocentiger Salzsäure kaum löslich (in 100 ccm nur 1,22 mg), und enthält nur das Furol selbst; die verwandten Producte aus Rohrzucker, Stärke oder Cellulose, die bei Anwendung der Phloroglucin-Methode bis 0,84, 1,52 und 0,60 Proc. Furol vortäuschen können, gehen in den Barbitursäure-Niederschlag nicht mit über, doch empfiehlt es sich, die Stärke, da sie leicht störend wirkt, von vorn herein durch zehn Minuten andauerndes Erwärmen der Rohsubstanz mit 250 ccm einprocentiger Salzsäure zu entfernen.

Die Ermittelung der Pentosane ist nach König (L. V. 48, 81), besonders bei der Analyse der Nahrungs- und Futter-Mittel zu berücksichtigen, und sollte bei dieser keinesfalls mehr unterlassen

werden; auf die, von KÖNIG (Chz. 22, 27) gegebenen, und von KELLNER und HERING (Chz. 23, R. 350) sehr bewährt befundenen Vorschriften zur Bestimmung pentosan-freier Rohfaser, kann an dieser Stelle nicht eingegangen werden; DÖRING (C. 97, 614) empfiehlt zur Pentosan-Bestimmung in der Rohfaser jedenfalls eine besondere Menge des zu prüfenden Stoffes zu benutzen, und nicht die zur Trockensubstanz-Feststellung gebrauchte, da man andernfalls stets zu niedrige Zahlen erhält.

c) Arabinose neben Pentosanen.

Die Abscheidung von Arabinose aus einem pentosan-haltigen Gemische lässt sich nach NEUBERG und WOHLGEMUTH (B. 34, 1747) mittelst Diphenylhydrazin bewirken; die Gegenwart anderer Pentosen, Furoide, Glykuronsäure-Derivate u. dgl., wirkt hierbei nicht störend (H. 35, 31).

B. Die Rechts-Arabinose (d-Arabinose, d-Arabose).

Die Rechts-Arabinose, die, abgesehen von ihrem Drehungsvermögen, der Links-Arabinose fast in jeder Beziehung gleicht, und äusserlich nicht von ihr unterschieden werden kann, kommt als Bestandtheil der inactiven Arabinose (s. unten) in manchen Harnen vor, wurde aber zuerst von WOHL (B. 26, 720) auf synthetischem Wege, durch Abbau des gewöhnlichen Traubenzuckers, der d-Glykose, erhalten. Aehnlich wie die l-Arabinose, $C_5H_{10}O_5$, die l-Arabonsäure, $C_5H_{10}O_6$, so ergiebt die d-Glykose $C_6H_{12}O_6$ durch Oxydation die d-Glykonsäure $C_6H_{12}O_7$ oder $C_5H_{11}O_5.COOH$; behandelt man deren Nitril, $C_5H_{11}O_5.CN$, mit Silberoxyd, so zerfällt es im Sinne der Gleichung:

$$CH_2OH.(CHOH)_4.CN = CNH + CH_2OH.(CHOH)_3.COH$$

in Blausäure und d-Arabinose, die erste synthetisch gewonnene Pentose.

Die Darstellung der d-Arabinose auf diesem Wege, wie sie WOHL (a. a. O.) zuerst ausführte, bietet jedoch viele Schwierigkeiten, da man aus dem d-Arabonsäure-Nitrile, bezw. dessen Pentacetate (von dem man am besten ausgeht) und ammoniakalischen Silberoxyd, nicht sogleich die Pentose selbst erhält, sondern zunächst eine Verbindung aus 1 Mol. d-Arabinose und 2 Mol. des gleichzeitig entstehenden Diacetamides, die nur auf umständliche Weise gereinigt und zerlegt werden kann.

Es empfiehlt sich daher, lieber nach der Methode von RUFF zu arbeiten (B. 31, 1573; 32, 550; 33, 1799), die auf der Beobachtung beruht, dass d-Glykonsäure durch Brom und Bleicarbonat, besser aber durch Hydroperoxyd und basisches Ferriacetat, gemäss der Gleichung:

$$C_6H_{12}O_7 + O = CO_2 + H_2O + C_5H_{10}O_5$$

zu d-Arabinose oxydirt wird, und zwar im Sonnenlichte binnen vier, beim Erwärmen auf 38° binnen drei Tagen. Die Ausführung der Oxydation, der man nicht die freie d-Glykonsäure, sondern ihr Calciumsalz unterwirft, erfolgt nach den Vorschriften RUFF's (B. 32, 553; 35, 2360) ganz analog, wie die bereits weiter oben beschriebene der Arabonsäure zu Erythrose, und liefert bei gründlicher Reinigung und Erschöpfung der Calciumsalze 25 Proc. und mehr Ausbeute; d-Glykose selbst lässt sich auf gleiche Weise nicht oxydiren.

NEUBERG und WOHLGEMUTH (H. 35, 31) empfehlen dagegen, 100 g des oben erwähnten Pentacetates in 280 cmm 96 procentigen Alkohols zu lösen, eine Lösung von 34 g Silberoxyd in 30 procentigem, wässerigem Ammoniak zuzusetzen und aus der nach zwei Tagen vom Cyansilber abfiltrirten, die Diacetamid-Verbindung enthaltenden Flüssigkeit das Ammoniak zu verdampfen, das Silber mit Schwefelwasserstoff zu fällen, 45 Minuten mit $^1/_5$ Vol. rauchender Salzsäure von 37 Proc. im Wasserbade zu erwärmen, und mit Bleicarbonat zu neutralisiren; man concentrirt, fügt 1 Vol. Alkohol von 96 Proc. hinzu, und erwärmt das Filtrat nebst der, dem polarimetrischen Befunde entsprechend bemessenen Menge Diphenylhydrazin auf dem Wasserbade; das sofort rein ausfallende Diphenyl-Hydrazon zerlegt man mittelst Benzaldehyd oder Formaldehyd.

Aus der, wie erwähnt, in manchen Harnen vorkommenden i-Arabinose kann man, nach NEUBERG (B. 36, 1194), mittelst l-Menthyl-Hydrazin, das nur mit d-Arabinose eine schwer lösliche Verbindung (s. unten) bildet, diese Zuckerart abscheiden; die isomere l-Arabinose und ein Rest der i-Arabinose verbleiben in der Mutterlauge.

Die reine d-Arabinose, $C_5H_{10}O_5$, bildet lange, farblose, glänzende, rhombische Prismen vom Axenverhältnisse $a:b:c = 0,6783:1:0,4436$, schmilzt nach WOHL bei 160°, nach RUFF (aus Alkohol von 95 Proc. krystallisirt und bei 105° getrocknet) bei 158,5 bis 159,5°, schmeckt süss, und knirscht beim Beissen

zwischen den Zähnen; sie löst sich, nach RUFF (B. 32, 550), bei 0° und 10° in 2,19 bezw. 1,696 Theilen Wasser, und bei 9° in 2,19 Theilen Alkohol von 96 Proc., besitzt in wässeriger Lösung Multirotation, und zeigt die constante Drehung $\alpha_D^{20} = -105^\circ$ für $c = 9{,}4524$; die Krystallgestalt ist also die nämliche wie die der l-Arabinose, die Rotation ist dem Betrage nach die gleiche, der Richtung nach aber entgegengesetzt. Ein ganz analoges Verhalten zeigen die d-Glykose, aus der die d-Arabinose gewonnen wurde, und die stereoisomere l-Glykose, die, wie bereits oben erwähnt worden ist, aus dem einen Cyanhydrine der l-Arabinose (bezw. aus der, durch dessen Verseifung gebildeten l-Glykonsäure) hervorzugehen vermag. Folgende Bilder versinnlichen die entsprechenden Configurationen:

CHO	CHO	CHO	CHO
H—C—OH	HO—C—H	HO—C—H	H—C—OH
HO—C—H	H—C—OH	H—C—OH	HO—C—H
HO—C—H	HO—C—H	H—C—OH	H—C—OH
CH_2OH	HO—C—H	CH_2OH	H—C—OH
	CH_2OH		CH_2OH
l-Arabinose	l-Glykose	d-Arabinose	d-Glykose.

Die, nur sehr allmählich verlaufende Reduction der l-Arabinose führt zum d-Arabit, $C_5H_{12}O_5$ (RUFF, B. 32, 550; N. Z. 42, 164), mit dem, wie MAQUENNE, sowie RUFF und OLLENDORFF (B. 33, 1798) erkannten, der durch Reduction der isomeren d-Lyxose (s. diese) erhaltene d-Lyxit identisch ist. Der d-Arabit bildet süss schmeckende, grosse, farblose Prismen vom Smp. 103°, ist in Wasser leicht, in kaltem, 90procentigem Alkohol ziemlich leicht löslich (bei 12° in 48 Theilen), zeigt in gesättigter boraxhaltiger Lösung für $c = 9{,}2597$ $\alpha_D^{20} = +7{,}7^\circ$, und wirkt nicht reducirend; er giebt keine schwerlösliche Benzal-Verbindung (BERTRAND, Bl. III, 15, 592).

Durch Oxydation der d-Arabinose mit Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1,2, besser mit Brom, erhält man die d-Arabonsäure, die völlig der l-Arabonsäure gleicht; NEUBERG und WOHLGEMUTH (H. 35, 31) stellten sie auch dar, indem sie die nach ihrer Vorschrift (s. oben) bereitete rohe Lösung der Diacetamid-Verbindung mittelst starker Bromwasserstoffsäure vom

specifischen Gewichte 1,49 zerlegten, mit Brom (45 g auf je 50 g angewandten Pentacetates) zwei Tage stehen liessen, das Brom durch einen Luftstrom vertrieben, mit Bleicarbonat neutralisirten, mit Schwefelwasserstoff behandelten, das siedend mit Calciumcarbonat gesättigte Filtrat concentrirten, das auf Zusatz von zwei Volumen Alkohol ausgeschiedene arabonsaure Calcium durch Umfällen und Umkrystallisiren unter Zugabe von Thierkohle reinigten, und schliesslich aus ihm die freie Säure abschieden. Ihr Lakton, $C_5H_8O_5$, krystallisirt aus Aceton in harten, farblosen, luftbeständigen Nadeln, die bei 94° sintern und bei 98° bis 99° schmelzen, und zeigt für $c = 10,0865$ die Drehung α_D^{20} $= + 73,73°$. Das Calciumsalz, $(C_5H_9O_6)_2 . Ca + 5 H_2O$, gleicht ebenfalls ganz der isomeren l-Verbindung, und löst sich bei 12° und 40° in 74,12 bezw. 22,2 Theilen Wasser. Das schön krystallisirte Hydrazid zerschmilzt bei 214° unter Zersetzung (RUFF, a. a. O.).

Durch Oxydation mit stärkerer Salpetersäure entsteht, allerdings nur in ziemlich geringer Ausbeute, die d-Trioxyglutarsäure, $C_5H_8O_7$, die zuerst LIPPMANN unter den Zersetzungsproducten des Rohrzuckers beobachtete (B. 26, 3060; 32, 1213); nach RUFF (B. 31, 1573), der sie in reinem Zustande gewann, krystallisirt sie aus Aceton in hexagonalen Nadeln vom Smp. 128°, löst sich leicht in Wasser, sehr leicht in heissem Alkohol und Aceton, und zeigt für $c = 5.127$ $\alpha_D^{20} = + 22,80°$; das bei 100° getroknete Baryumsalz hat die Zusammensetzung $C_5H_6BaO_7$.

Beim Destilliren mit verdünnten Säuren liefert die d-Arabinose viel Furol; mit Alkalien färbt sie sich gelb, und alkalische Kupferlösung reducirt sie kräftig.

Der Gährung ist sie unfähig.

d-Arabinosimin, $C_5H_{11}O_4N$, entsteht, wie FISCHER und LEUCHS zeigten (B. 35, 3787; 36, 24), nach dem Verfahren von LOBRY DE BRUYN und VAN LEENT aus d-Arabinose ganz ebenso wie das l-Arabinosimin aus l-Arabinose, und gleicht diesem in jeder Hinsicht; lässt man auf d-Arabinosimin Blausäure, oder auf d-Arabinose Cyanammonium einwirken, so entsteht d-Glykosaminsäure (s. diese).

d-Arabinose-Oxim, $C_5H_{11}O_5N$, krystallisirt in farblosen prismatischen Blättern vom Smp. 138 bis 139°, ist in kaltem Alkohol wenig, in heissem Alkohol und Methylalkohol leicht löslich, besitzt Multirotation, und zeigt für $c = 8,234$ die constante Drehung $\alpha_D^{20} = -13,23°$. (RUFF, B. 31, 1573.)

d-Arabinose-Diacetamid, $CH_2OH.(CHOH)_3.CH = \left(N<^{H}_{C_2H_3O}\right)_2$. Diese bereits oben erwähnte Verbindung, $C_9H_{18}N_2O_6$, krystallisirt in feinen, weissen Nadeln vom Smp. 187°, löst sich leicht in Wasser, nicht in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, jedoch in 100 Theilen kalten und 25 Theilen heissen Alkohols von 90 Proc., zeigt $\alpha_D^{20} = -9{,}5°$, reducirt erst nach dem Kochen mit Säuren, verbindet sich nicht mit Platinchlorid, wird durch salpetrige Säure nicht verändert, beim Kochen mit verdünnten Säuren aber zerlegt (WOHL, a. a. O.).

d-Arabinose-Bromphenyl-Hydrazon, $C_5H_{10}O_4(N_2H.C_6H_4Br)$, nach WOHL und nach RUFF (B. 31, 1573) ein sehr charakteristisches Derivat der d-Arabinose, scheidet sich beim Versetzen von Arabinose- oder Arabinose-Oxim-Lösung mit p-Bromphenyl-Hydrazin schon in der Kälte ab; es bildet Aggregate feiner Nadeln vom Smp. 163°, und ist in kaltem Wasser wenig, in heissem und in Alkohol von 50 Proc. leichter löslich.

d-Arabinose-Benzylphenyl-Hydrazon, $C_{18}H_{22}N_2O_4$, krystallisirt aus einer Lösung der Componenten in Alkohol von 75 Proc. sofort aus; es schmilzt bei 174°, löst sich in Wasser kaum, in Alkohol von 75 Proc. sehr wenig (nur 0,09 Proc.) und zeigt in methylalkoholischer Lösung für $p = 0{,}5475$ $\alpha_D = +14{,}6°$ (RUFF und OLLENDORFF, B. 32, 3234).

d-Arabinose-Diphenyl-Hydrazon erhielten die nämlichen Forscher beim Abkühlen der etwas erwärmten alkoholischen Lösung der Componenten in Krystallen vom Smp. 198°; es ist zur Abscheidung der d-Arabinose sehr geeignet, um so mehr, als es durch Formaldehyd in sehr glatter Weise gespalten wird. Nach NEUBERG und WOHLGEMUTH (H. 35, 31) löst sich 0,1 g bei 15° in 400 ccm Wasser, 600 ccm Alkohol, und 300 ccm Pyridin.

d-Arabinose-l-Menthyl-Hydrazon erhielt NEUBERG (B. 36, 1194), indem er 3 g i-Arabinose (aus Harn) in 6 ccm Wasser, und 3,5 g l-Menthyl-Hydrazin in 20 ccm Alkohol löste, die Mischung der Lösungen aufkochte, und sie 24 Stunden stehen liess; das l-Hydrazin verbindet sich hierbei nur mit dem d-Zucker, und es krystallisirt ein schwer lösliches Hydrazon in farblosen Prismen vom Smp. 131°, aus dem sich die d-Arabinose mittelst Formaldehyd leicht und glatt abspalten lässt.

d-Arabinose-Phenyl-Osazon, $C_5H_8O_3(N_2H.C_6H_5)_2$, entsteht nach WOHL aus Arabinose, nach RUFF (B. 31, 1573) auch aus dem Oxim, bei einstündigem Erwärmen mit essigsaurem Phenyl-

hydrazin im Wasserbade; aus heissem Wasser krystallisirt es in gelben Flocken vom Smp. 160°, aus Benzol und dann aus Wasser in Nadeln vom Smp. 162 bis 163°.

Blei-d-Arabinosat scheidet sich beim Fällen der Zuckerlösung mit ammoniakalischem Bleiessig unlöslich ab (Ruff, B. 32, 550).

d-Arabinose giebt die Farbenreactionen mit α-Naphtol, Phloroglucin und Orcin, die unter Umständen zu ihrer Erkennung dienlich sein können (Neuberg, H. 31, 564); ihre Bestimmung kann ebenso erfolgen wie die der l-Arabinose.

C. Die inactive Arabinose (i-Arabinose).

Durch Auflösen gleicher Theile d- und l-Arabinose erhielt zuerst Wohl (B. 26, 742), später Ruff (B. 32, 550) die i-Arabinose, die sich als wahre racemische Verbindung (r-Arabinose), und nicht als blosses Gemenge des d- und l-Zuckers (d-l-Arabinose) zu erkennen gab. Die nämliche r-Arabinose findet sich nach Neuberg (B. 33, 2243) in gewissen seltenen Fällen der Pentosurie zu 0,5 bis 1 Proc. auch im menschlichen Harne, in dem sie zuerst wohl Salkowski und Jastrowitz wahrgenommen hatten (C. 92, 951), und bietet, was das Thierreich anbelangt, das erste bekannt gewordene Beispiel für das natürliche Vorkommen einer inactiven Zuckerart; vermuthlich ist sie mit dem, schon von Cantani (F. 16, 132), und später von Bergell und Blumenthal (C. 1900, 518) beobachteten inactiven Harnzucker identisch. Art und Ort ihrer Entstehung sind bisher unbekannt (s. unten).

Zur Darstellung der r-Arabinose genügt es, gleiche Theile d- und l-Arabinose in heissem Alkohol zu lösen, und die Flüssigkeit erkalten zu lassen, wobei sich sofort Krystalle abscheiden. Um r-Arabinose aus Harn zu gewinnen, dampft man 20 Liter im Vacuum bei 36° zu einem Liter ein, fällt die Salze durch Eingiessen in 6,5 Liter Alkohol von 93 Proc., wiederholt dieses erforderlichen Falles einige Male, concentrirt die vereinigten Lösungen im Vacuum bei 36° auf 0,5 Liter, giesst in zwei Liter 95procentigen Alkohol ein, concentrirt das mit Blutkohle behandelte Filtrat abermals auf 0,5 Liter, stellt das Diphenyl-Hydrazon dar, zerlegt dieses durch 45 Minuten langes Kochen von je 1 g mit 4 ccm frisch destillirtem Formaldehyd und 2 ccm Wasser, lässt den Zuckersyrup drei bis vier Tage krystallisiren,

und reinigt den Zucker durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Knochenkohle.

Die reine r-Arabinose bildet Drusen farbloser harter Prismen vom Smp. 163,5 bis 164,5°, schmeckt rein süss, und löst sich bei 0° und 10° in 7,370 bezw. 5,892 Theilen Wasser, und bei 9° in 786 Theilen Alkohol von 90 Proc.; der höhere Schmelzpunkt und die geringere Löslichkeit weisen also auf das Bestehen einer wahren racemischen Verbindung hin. Die Moleculargrösse ergiebt sich nach der Gefrier- und Siede-Methode zu $C_5H_{10}O_5$, es findet also in wässeriger Lösung offenbar Zerfall der r-Verbindung statt, und zwar selbst bei 0°, bei welcher Temperatur die feste Substanz vollkommen beständig ist. Optische Activität zeigt die wässerige Lösung nicht; dass sich aus ihr mittelst l-Menthyl-Hydrazin d-Arabinose abscheiden lässt, ist schon weiter oben erwähnt worden.

Die Reduction ergiebt r-Arabit, der aus 90 procentigem Alkohol in schönen Prismen vom Smp. 105 bis 106° krystallisirt, sich bei 12° in 66 Theilen 90 procentigen Alkohols löst, in gesättigter Borax-haltiger Lösung optisch-inactiv ist, und die Moleculargrösse $C_5H_{12}O_5$ besitzt, also in wässeriger Lösung ebenfalls zerfällt.

Die Oxydation führt zunächst zur r-Arabonsäure, deren Lakton $C_5H_8O_5$ grosse prismatische Nadeln vom Smp. 115 bis 116° bildet, und sich in Wasser und Alkohol leicht, in Aceton schwierig löst, in allen Fällen aber stets weniger als die d- oder l-Verbindung für sich. Beim Lösen gleicher Theile d- und l-arabonsauren Calciums in Wasser erhielt Ruff (B. 32, 550) das krystallisirte, optisch-inactive Salz $(C_5H_9O_6)_2 . Ca + 5\ H_2O$, das sich bei 12° und 40° in 34,09 bezw. 10,01 Theilen Wasser, und mit gleich viel l-Verbindung gemengt in 34,05 Theilen Wasser löst, demnach leichter als die Componenten; es scheint also ein blosses Gemenge, d-l-arabonsaures Calcium, vorzuliegen, das aber, mit Oxalsäure zerlegt, das r-Lakton liefert.

Die weitere Oxydation ergiebt r-Trioxyglutarsäure, die in wässeriger Lösung ebenfalls zerfällt und die einfache Moleculargrösse $C_5H_7O_7$ besitzt; sie bildet schöne Krystalle, die bei 154,5° unter Zersetzung schmelzen, und löst sich leicht in Wasser und Alkohol, und ziemlich leicht in Aether; das Salz $(C_5H_6O_7)_2 . K_2$ krystallisirt beim Concentriren der wässerigen Lösung bis zur Hautbildung in schönen monoklinen Prismen, das Calciumsalz ist eine weisse, beim Erwärmen erweichende Masse. Von der ihr

sehr ähnlichen i-Xylo-Trioxyglutarsäure (s. diese) ist die r-Trioxyglutarsäure bestimmt verschieden, denn ein Gemenge beider Säuren schmilzt schon bei 143°, und nach ROTH (B. 32, 560) beträgt das moleculare elektrische Leitungsvermögen der r-Trioxyglutarsäure für die $\frac{1}{52,55}$- und $\frac{1}{105,3}$-n-Lösung 61,38 und 82,92, und die Affinitäts-Constante 0,069; obwohl also die r-Säure in wässeriger Lösung zerfällt, besitzt sie doch ein bedeutend kleineres Leitungsvermögen wie die l-Säure für sich.

Der Gährung ist die r-Arabinose unfähig.

r-Arabinosimin entsteht vermuthlich ebenso wie die d- und l-Verbindung, und ergiebt mit Blausäure jedenfalls die von FISCHER und LEUCHS (B. 35, 3787) beschriebene r-Glykosaminsäure (s. diese).

r-Arabinose-Amylmercaptal, $C_5H_{10}O_4(S.C_5H_{11})_2$, erhielt NEUBERG in sehr charakteristischen, weissen, glänzenden, verfilzten Nadeln vom Smp. 125 bis 130° (der das Vorliegen einer einheitlichen r-Verbindung etwas fraglich macht); es ist unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in Aether und Ligroin, und ziemlich löslich in fast allen anderen (heissen) Lösungsmitteln.

r-Arabinose-Bromphenyl-Hydrazon, $C_{11}H_{15}BrN_2O_4$, bildet feine weisse Nadeln vom Smp. 160°, ist leicht löslich in Pyridin, wenig löslich in heissem Wasser (60 Theile), kaltem Alkohol, Aceton, und Chloroform, und fast unlöslich in den anderen üblichen Lösungsmitteln.

r-Arabinose-Methylphenyl-Hydrazon krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättern vom Smp. 173°, löst sich leicht in Wasser, heissem Alkohol und Pyridin, ziemlich leicht in Essigsäure und Essigester, schwer in kaltem Alkohol, Aceton und Chloroform, und kaum in Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff.

r-Arabinose-Benzylphenyl-Hydrazon, $C_{18}H_{22}N_2O_4$, bildet hellgelbe Nadeln vom Smp. 185°, ist leicht löslich in Pyridin, löslich in heissem Wasser, Alkohol, Essigester und Chloroform, und wenig löslich in Aether, Aceton, Benzol und Ligroin.

r-Arabinose-Diphenyl-Hydrazon, $C_{17}H_{20}O_4N_4$, erhält man in langen, weissen, bei völliger Reinheit lichtbeständigen Nadeln, die bei 203° sintern und bei 206° schmelzen; es ist leicht löslich in Eisessig und Pyridin, wenig löslich in heissem Alkohol, heissem Wasser und heissem Aceton, Essigester, Chloroform und Benzol, und unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, Aether, Ligroin und Schwefelkohlenstoff.

r-Arabinose-Phenyl-Osazon, $C_{17}H_{20}N_4O_3$, scheidet sich in voluminösen Massen gelber Nadeln vom Smp. 166 bis 168° ab, krystallisirt aber, wie schon WOHL (B. 26, 742) und FISCHER (B. 26, 633; 27, 2491) fanden, aus heissem Wasser, und ebenso aus wässerigem Pyridin, auch in festen, feinen, reingelben Prismen vom nämlichen Schmelzpunkte. Diese Verbindung ist identisch mit den Osazonen der i-Ribose (s. unten), und der, bei der Oxydation des Adonits (s. unten) durch Bromwasser gleichzeitig mit dieser entstehenden Ketose (FISCHER, a. a. O.).

r-Arabinose-p-Bromphenyl-Osazon, $C_{17}H_{18}Br_2N_4O_3$, bildet hellgelbe Nadeln vom Smp. 200 bis 202°.

Baryum-r-Arabinosat stellten BERGELL und BLUMENTHAL durch Fällen der alkoholischen Lösung ihrer inactiven Harn-Pentose mit Barythydrat dar; die Zusammensetzung ist $(C_5H_{10}O_5)_2 . BaO$ (C. 1900, 518).

Blei-r-Arabinosat entsteht als weisser Niederschlag, der sich beim Trocknen rothbraun färbt, wenn man die Zuckerlösung mit ammoniakalischem Bleiessig fällt.

Der Nachweis der r-Arabinose kann mittelst der nämlichen Farbenreactionen geführt werden, die auch ihre Componenten geben; ihre Bestimmung erfolgt ebenfalls nach denselben Methoden, die schon bei deren Beschreibung erörtert wurden.

D. Die Links-Xylose (l-Xylose, Holzzucker).

1. Vorkommen, Darstellung, Formel, Synthesen.

Vorkommen. Ueber das Vorkommen freier l-Xylose in der Natur ist nur wenig Bestimmtes bekannt; wo man l-Arabinose als solche antrifft (s. oben), dürfte sie in der Regel auch von l-Xylose begleitet sein, und möglicher Weise tritt diese ebenfalls in einzelnen Harnen auf (KÜLZ und VOGEL, Biol. 32, 185).

In gebundenem Zustande findet sich die Xylose als Bestandtheil der im Thier- und Pflanzenreich weit verbreiteten Nucleoproteïde, die, wie bereits erwähnt, als Verbindungen von Eiweisskörpern und Nucleïnen anzusehen sind; die Nucleïne wieder scheinen Verbindungen von Eiweisskörpern und Nucleïnsäuren zu sein. Bei der tieferen Spaltung der Nucleoproteïde entstehen nun, wie 1891 KOSSEL, und bald darauf auch HAMMARSTEN (H. 19, 19), BANG (H. 26, 137; 31, 411), NOLL (H. 25, 430), SALKOWSKI (H. 27, 535), und NEUMANN (C. 98b, 1211) entdeckten, u. a. auch Kohlenhydrate, und unter diesen lässt sich, allein oder neben

einer Hexose (d-Glykose, d Galaktose?), in den meisten Fällen eine Pentose nachweisen; doch trifft dies nicht für alle Nucleïnstoffe zu; so z. B. konnte BANG (C. 03 b, 387) aus dem Nucleoproteïde und Nucleïne des Thymus, und ARAKI (H. 38, 98) aus der Nucleïnsäure der Dünndarmschleimhaut der Rinder kein Furol erhalten, während viele andere Nucleïnsäuren beträchtliche Mengen Furol liefern (LEVENE, H. 37, 402). In allen Fällen aber, in denen sogenannte Organ-Pentose vorhanden ist, erweist sie sich, wie NEUBERG (B. 35, 1467) zeigte, als l-Xylose, und nicht, wie man früher im Hinblicke auf das Auftreten von Arabinose im Harne voraussetzte, als Arabinose, deren Vorkommen im Harne offenbar in keinem Zusammenhange mit jenem der Xylose in den Nucleoproteïden stehen kann. Ueber den Ursprung der Xylose ist noch wenig Bestimmtes bekannt; NEUBERG und SALKOWSKI, denen der Nachweis zu danken ist, dass die im Thierreiche weit verbreitete d-Glykuronsäure (s. bei d-Glykose), und ebenso die mit ihr isomere d-Iduronsäure (s. bei d-Idose), durch Fäulnissbacterien in l-Xylose übergeführt werden (Chz. 26, 941; H. 37, 464), halten die Glykuronsäure für die Muttersubstanz der Xylose, und lassen ihre Spaltung in Xylose und Kohlensäure durch ein Enzym vollziehen.

Die Frage, in welcher Form die Xylose in den Nucleïnstoffen gebunden ist, kann zur Zeit ebenfalls noch nicht mit Sicherheit beantwortet werden, jedenfalls trifft aber die Vermuthung, sie sei in Gestalt eines dem Glykosamin (s. dieses) analogen Xylosamines vorhanden, nicht zu, da bei der Oxydation keine Oxyaminosäure entsteht, sondern eine Pentonsäure; möglicher Weise ist der Träger der Pentosengruppe eine complexe Phosphorsäure (WOHLGEMUTH, Bioch. 1, 534), denn bei der chemischen Zersetzung mehrerer Nucleïnstoffe werden thatsächlich Pentose und Phosphorsäure zusammen abgespalten (s. unten), und das Nämliche scheint bei der Einwirkung der thierischen Enzyme, sowie der Enzyme einiger Schimmelpilze auf gewisse Nucleïnsäuren zu erfolgen, z. B. auf die Thymo-Nucleïnsäure (ARAKI, H. 38, 84; IWANOFF, H. 39, 31). Auch die von KOSSEL und von UMBER (Chz. 24, R. 285) beobachtete leichte Loslösung der Pentosengruppe bei der Verdauung der Nucleoproteïde, sowie ihr von BANG (H. 31, 411) nachgewiesener Uebergang in den Nichteiweiss-Rest bei der Zersetzung dieser Substanzen, rechtfertigt die Annahme, sie sei dem eigentlichen Eiweiss-Molecüle nicht ein-, sondern nur angefügt; die Beobachtung BLUMENTHAL's (Bioch. 1, 633), dass die Muskel-

substanz hungernder Kaninchen erheblich an Hexosen-, kaum aber an Pentosen-Gruppen verarmt, kann möglicher Weise in gleichem Sinne gedeutet werden.

Die Mengen der in gebundenem Zustande vorhandenen Xylose gehen bei einzelnen menschlichen und thierischen Individuen weit aus einander, schwanken auch beim nämlichen Individuum bedeutend innerhalb der verschiedenen Organe, und lassen sich, infolge deren leichter Veränderung und Zerstörung durch Zersetzungs- und Fäulniss-Vorgänge, nur ganz annäherungsweise bestimmen (Ebstein, H. 36, 478; Bendix und Ebstein, Bioch. 1, 12). Der Gesammtbetrag der Xylose dürfte für ein Individuum höchstens 20 bis 30 g betragen; in den einzelnen feuchten Organen fand Grund (H. 35, 111) folgende Mengen: 0,021 Proc. im Muskel, 0,090 Proc. im Grosshirn, 0,081 Proc. in der Milz, 0,084 Proc. in der Niere, 0,090 Proc. in der Schilddrüse, 0,096 Proc. in der Submaxillaris, 0,099 Proc. im Thymus, 0,110 Proc. in der Leber, und 0,447 Proc. im Pankreas. In den feuchten Nucleoproteïden von Leber und Pankreas sind 1,5 bis 3,8, bezw. 6,2 bis 15,4 Proc. Xylose vorhanden, die aus ihnen rein abgeschieden und mit aller Sicherheit identificirt ist (Wohlgemuth, Bioch. 1, 464). Ueber die quantitativen Verhältnisse hinsichtlich der einzelnen in Frage kommenden Substanzen ist jedoch bisher nur Weniges bekannt; so z. B. stellten Bang und Rasschou (C. 1903 b, 385) aus dem Pankreas-Nucleoproteïde die α-Guanylsäure dar, die bei der Hydrolyse, gemäss der Gleichung

$$C_{52}H_{80}N_2P_4O_{40} + 12\,H_2O = 4\,C_5H_5N_5O + 4\,C_5H_{10}O_5 + 4\,H_3PO_4 + 4\,C_3H_8O_3,$$

in je vier Molecüle Guanin, Xylose, Phosphorsäure und Glycerin zerfällt; beim Kochen mit verdünnter Kalilauge geht sie in die schon früher beobachtete β-Guanylsäure über, deren Hydrolyse ebenfalls vier Molecüle Guanin und Phosphorsäure, aber nur drei Molecüle Xylose und Glycerin ergiebt (H. 26, 133; 31, 411). Der Beweis, dass alle Xylose des Pankreas in Form derartiger Säuren vorhanden ist, und dass Xylose den alleinigen furol-liefernden Bestandtheil des Pankreas darstellt, ist aber noch zu erbringen.

Ueber Menge und Bindungsart der Xylose in den Nucleoproteïden des Thymus (?), der Hirn-, Hoden- und Schilddrüsen-Substanz (Blumenthal, Chz. 21, R. 103; C. 98, 786 und 997. Umber, Chz. 24, R. 285), der Niere und des Harnes (Jolles, Chz. 21, 353), des Pepsins (Nencki und Sieber, H. 32, 291), u. s. f., fehlt es bisher an eingehenden Untersuchungen. Das

von Blumenthal im Muskelgewebe beobachtete Nucleoprotcïd wird von Siegfried (B. 28, 515; H. 27, 335; B. 33, 2858 und 3564) im Wesentlichen als identisch mit der sog. Phosphorfleischsäure angesehen, die in Beziehung zum Stoffwechsel des Muskelgewebes stehen, und als dessen Product auch in der Milch auftreten soll (Siegfried, H. 21, 360); die Einheitlichkeit dieser Substanz ist aber, nach Siegfried selbst, sowie nach Sebelien (Chz. 25, 308), starken Zweifeln unterworfen.

Nucleoproteïde sind auch im Pflanzenreiche weit verbreitet, und u. a. von Kossel und Neumann in der Hefe nachgewiesen (C. 95, 228), von Stoklasa in der Rübe (Z. B. 24, 560 und 563), und von Bendix in den Bacterien der Fäces sowie in den Tuberkel- und Diphtherie-Bacillen (C. 1901, 406); nach Blumenthal (C. 98, 997) ergiebt die Zersetzung dieser pflanzlichen Nucleoproteïde neben Pentosen regelmässig auch eine Hexose, vermuthlich Traubenzucker. Aus der Nucleïnsäure des Weizenembryos, der die Formel $C_{41}H_{63}N_{17}P_4O_{31}$ zukommen soll, erhielten Harris und Osborne (H. 36, 85) bei der Hydrolyse je ein Molecül Guanin und Adenin, zwei Molecüle Uracil, drei Molecüle Pentose, sowie Phosphorsäure. Die sogenannte Phosphorfleischsäure ist nach Stoklasa (H. 23, 343) ebenfalls ein Bestandtheil vieler Pflanzenstoffe, spielt eine wichtige Rolle beim Keimen und Blühen zahlreicher Phanerogamen, und stellt angeblich auch die Form dar, in der gewisse Naturproducte, z. B. die Trauben, und daher auch die Weine, einen grossen Theil ihrer Phosphorsäure enthalten (Haas und Stoklasa, C. 97, 1260).

Weit häufiger als durch Zersetzung der bisher besprochenen Körper ist aber Xylose durch Hydrolyse pflanzlicher, meist gummiartiger Substanzen dargestellt worden, wobei sie zuweilen allein entstehen soll, in der Regel aber von mehr oder minder grossen Mengen Arabinose, und oft auch von anderen Zuckerarten begleitet wird.

Ihre wichtigste Muttersubstanz ist das sogenannte Holzgummi oder Xylan, das zuerst Poumarède und Figuier (C. r. 23, 918; 25, 17) und später Thomsen (J. pr. II, 19, 146; B. 12, 2168) in gewissen Hölzern auffanden. Namentlich reich daran ist das Holz der Buche, besonders der Rothbuche (Koch, B. 20, S. 145; Hartig und Weber, C. 89 b, 370; Wheeler und Tollens, B. 22, 1046; Z. 39, 848 und 863; Councler, Chz. 16, 1720; Winterstein, H. 17, 387), sowie das Holz verwandter Laubbäume (Koch, Chz. 10, R. 264; Bexelius, L. V. 39, 439; Wende, L. V.

39, 461); aber auch in Nadelhölzern ist es vorhanden, z. B. in geringer Menge im Tannenholz (TOLLENS, A. 254, 323; SCHULZE, B. 24, 2277; WHEELER und TOLLENS a. a. O.), in grösserer im Jungholze von Pinus (WIELER, L. V. 32, 317). Aus letzterem Umstande wäre vielleicht der von WILEY (Am. 13, 24) beobachtete Xylangehalt des in Pinuswäldern gesammelten Bienenhonigs erklärbar. Den grössten Xylangehalt zeigen stets die frischen Hölzer, während verfaulte bedeutend Xylan-ärmer sind (STORER, C. 98 b, 801).

Viel Xylan, und zwar fast allein solches, enthält auch das Kirschholz, was in sofern bemerkenswerth ist, als der Kirschgummi bei der Hydrolyse entweder gar keine Xylose liefert, sondern allein Arabinose (ALLEN und TOLLENS, A. 260, 289 und Z. 40, 1025; B. 23, 137 und Z. 41, 320), oder nur äusserst geringe Mengen Xylose (BROWNE und TOLLENS, B. 35, 1457); andere Gummiarten, z. B. die sog. arabischen aus Ostafrika und Südamerika, ergeben aber auch Xylose (TOLLENS, Chz. 25, 857). Verschiedene Bastgewebe, z. B. die der Linde uud der Birke (STORER, C. 97 b, 903), gewisse Markarten, z. B. die des Maises und Hollunders (TOLLENS, Chz. 25, 857), manche Baumrinden, und viele Fruchtschalen sind ebenfalls xylan-haltig, die Nussschalen z. B. viermal mehr als die Nusskerne (KOCH, Russ. pharm. Z. 26, 619; WITTMANN, Chz. 25, R. 132).

Erhebliche Mengen Xylan finden sich im Haferstroh (WHEELER und TOLLENS, A. 254, 333; ALLEN und TOLLENS a. a. O.; HÉBERT, C. r. 110, 969; BERTRAND, Bl. III, 5, 554), geringere im Weizenstroh, und noch kleinere im Roggenstroh (SCHULZE und TOLLENS, A. 271, 40; Z. 40, 877; SCHULZE, R. 24, 2277). Die Cellulose der Erbsenschalen ergiebt viel, die der Lupinen und des Rothklees etwas, die der Baumwolle nur sehr wenig Xylan (SCHULZE, B. 24, 2277; VOSWINKEL und LINK, B. 24, 2285; SURINGAR und TOLLENS, Z. ang. 1897, 4). Sehr reich an letzterem sind die Zuckerrohre und daher auch die Zuckerrohr-Melassen (PRINSEN-GEERLIGS, Chz. 21, R. 150), die Maiskolben (STONE und LOTZ, Am. 13, 348) und die Maiskleie (SCHULZE, H. 19, 38), die Biertreber (TOLLENS und STONE, Z. 38, 1135; WHEELER und TOLLENS, Z. 39, 848; SCHULZE und TOLLENS, L. V. 40, 367; A. 271, 55 und Z. 40, 830), und gewisse Arten Traganth, namentlich die weissen (TOLLENS und WIDTSOE, B. 33, 132; Z. 50, 70). Geringeren Gehalt an Xylan besitzen die Jutefasern (WHEELER und TOLLENS, B. 22, 1046; Z. 39, 848 und 863; TOLLENS und STONE, B. 21, 2150), die als

„Luffa“ bekannten isolirten Gefässbündel der zu den Cucurbitaceen gehörigen Luffa cylindrica (Allen und Tollens a. a. O.; Schulze und Tollens, L. V. 40, 367; A. 271, 55), die Zellgewebe vieler Pilze, z. B. der Gattungen Boletus, Clavaria, Cantharellus, Psaliota, Hydnum (Voswinkel, Chz. 15, R. 246), sowie manche Pflanzenschleime, z. B. die der Flohsamen (Bauer, A. 248, 140; N. Z. 21, 250), und die der Quitten (Tollens und Gans, Z. 38, 1148; Schulze und Tollens a. a. O.). Etwas Xylan enthalten auch die Muskatnüsse (Brachin, J. ph. VI, 18, 16), das Pektin der Aepfel (Bauer, L. V. 43, 191), die verholzten und incrustirten Zellgewebe der Rübe, namentlich im zweiten Wachsthumsjahre (Tollens und Flint, B. 25, 2912; Stoklasa, Z. B. 23, 291), die Rübensamen (Nestler und Stoklasa, N. Z. 39, 37), die pflanzlichen Amyloïde (Winterstein, B. 25, 1237), die amylanartigen Stoffe der Getreidekörner (Lintner, Z. ang. 1890, 519; Lindet, Bl. Ass. 20, 1223), und die von Cross und Bevan anfänglich als „Pentacellulosen“ bezeichneten Bestandtheile gewisser Pflanzenfasern (N. 65, 77).

Reichliche Mengen Xylan lassen sich endlich in manchen Holzsulfitlaugen und Sulfitcellulosen, sowie in den Laugen der Strohpapierfabrikation nachweisen, was angesichts des Xylangehaltes der Rohhölzer und des Strohes leicht verständlich ist (Tollens und Lindsay, B. 23, 2990 und Z. ang. 1892, 154; Stone und Test, Am. 15, 195).

Ein Glyko-Xylan findet sich in den Biertrebern (Schulze und Tollens a. a. O.), den Nussschalen (Zanotti, C. 99, 1210), den Cocosschalen (Tromp de Haas und Tollens, A. 286, 303; Z. 45, 526), und der Maisstärke (Storer, C. 98b, 801); ein d-Galakto-Xylan im Gerstengummi (Lintner und Düll, Z. ang. 1891, 538), im Erdbeermarke (Storer a. a. O.), im Schleime des sog. Caraghen-Mooses (Sebor, Z. B. 25, 94), und in verschiedenen Pektinen, u. a. im Apfelsinenpektin (Bauer, C. 1901, 196); ein i-Galakto-Xylan im chilenischen Chagualgummi (Winterstein, B. 31, 1571), und ein Arabo-Xylan in der Weizen- und Roggen-Kleie (Steiger und Schulze, B. 23, 3110; Schulze, H. 16, 386). Zu den zweifellos weit verbreiteten complicirteren Stoffen dieser Art gehört, nach O'Sullivan (Pr. S. 17, 156; Chz. 25, 569), das Bassorin einiger Tragantharten, das mittelst überschüssiger Alkalien die α- und β-Traganthan-Xylan-Bassorinsäure ergiebt. Die α-Säure, $C_{24}H_{34}O_{20} . H_2O$, ist in kaltem Wasser löslich, zeigt $\alpha_D = +138,6^0$, bildet lösliche Alkali- und schwerlösliche Erdalkali-

Salze, und zerfällt bei der Hydrolyse durch fünfprocentige Schwefelsäure (20 Minuten bei 98°) in Traganthose (s. diese) und Xylan-Bassorinsäure, $C_{19}H_{28}O_{17}$; diese ist fast unlöslich in kaltem Wasser, zeigt $\alpha_D = +200°$, liefert in Wasser lösliche Alkali- und fast unlösliche Erdalkali-Verbindungen, und wird durch weitere Hydrolyse in Xylose und Bassorinsäure, $C_{16}H_{20}O_{18}$, zerlegt, die in kaltem Wasser fast unlöslich ist, und in alkalischer Lösung $\alpha_D = +225°$ zeigt. Die β-Säure ist in kaltem Wasser nicht löslich, besitzt in alkalischer Lösung die Drehung $\alpha_D = +164°$, bildet wenig lösliche Alkali- und unlösliche Erdalkali-Salze, und wird durch Säuren in gleicher Weise wie die α-Säure hydrolysirt.

Verschieden von diesen, mittelst heisser, verdünnter Säuren leicht in Lösung zu bringenden Xylanen sind die Xylane gewisser Hemicellulosen, die sich gegen Säuren sehr resistent zeigen, und erst beim Lösen in fünfprocentiger Natronlauge in eine durch Säuren leicht hydrolysirbare Modification übergehen; sie bedürfen noch näherer Erforschung (SCHULZE, H. 16, 386).

Quantitative Angaben über das Vorkommen des Xylans in Pflanzenstoffen liegen in ziemlich grosser Zahl vor, aber aus den, schon oben bei der Besprechung des Arabans erörterten Gründen, können sie in der Regel nur auf bedingte Zuverlässigkeit Anspruch erheben; die meisten derartigen Bestimmungen sind nur als solche von „Pentosanen“ aufzufassen, die zwar in ganz überwiegender, oder doch stark vorwiegender Menge aus Xylan bestehen, dabei aber auch fast ausnahmslos kleine Mengen Araban enthalten. Die Zahlen älterer Veröffentlichungen, etwa bis zu jenen von TOLLENS, GÜNTHER und CHALMOT (B. 24, 3853), sind mittelst unzureichender Methoden gewonnen, und daher nicht maassgebend; ein richtiges Bild bieten hingegen die von TOLLENS und FLINT (B. 25, 2916; Z. 44, 434), TOLLENS (N. Z. 37, 12; H. 36, 239), KRÖBER (C. 1901, 1119), TOLLENS, KRÖBER und RIMBACH (Z. ang. 1902, 508), und einigen anderen, im Nachstehenden genannten Forschern.

Der Holzgummi selbst, der aus Buchenholz, Weizenstroh und anderen Materialien isolirt werden kann (s. unten), enthält nach KRÖBER in der aschenfreien Trockensubstanz 82,3 bis 88,3 Proc., bezw. 85 bis 86 Proc. Xylan; da reine Cellulose nur 0,6 Proc., Baumwolle 1 Proc., dagegen Holzschliff 12 Proc., und Natron- oder Sulfit-Cellulose 6 bis 7 Proc. Pentosan-Gehalt aufweist, so bietet sich hierdurch ein Weg, um den Holzschliffgehalt von Papieren, die aus nur zwei Componenten bestehen, durch Ermittelung des Pentosan-Gehaltes der aschenfreien Trockensubstanz

auf etwa 1 Proc. genau festzustellen; reine Leinen- und Baumwoll-Papiere geben rund 1 Proc., Surrogat-Papiere 5 bis 13 Proc. Pentosan.

Es enthalten ferner in der aschenfreien Trockensubstanz: Tannenholz 8,30, Fichtenholz 8,83 bis 11,62, Jungholz von Kiefern 15, Guajakholz 18,16 bis 20,60 Proc. Xylan (WIELER a. a. O.; TOLLENS, KRÖBER und RIMBACH a. a. O.). Flachsholz 19,43 bis 22,30 Proc. (COUNCLER, Chz. 25, 1057), Eichenholz 19,69, Buchenholz 23,18 bis 33,12, Birkenholz 25,21, Birkenrinde 6,8 Proc. (STORER, C. 97b, 903), Kirschholzspäne 12,4 Proc., und die Hölzer von 21 verschiedenen japanischen Bäumen 1,74 bis 19,82 Proc. (OKUMURA, C. 94b, 1048); Erbsenstroh 17,11, Weizenstroh 23,92 bis 26,50, Gerstenstroh 24,47, Haferstroh 24,84, Roggenstroh 24,84 bis 29,09, Maiskolben 33,86, Maiskleie 38,17, Maisknoten und Maisrinde bis über 40 Proc. (WILEY, Bl. Ass. 16, 1212), dagegen Maismark 24,5 bis 27,1 Proc. (TOLLENS und BROWNE, B. 35, 1457), Futtermais 15,36 Proc., und Maisstärke nur 4 Proc. (STORER, C. 98b, 801); Steinnussabfall 1,29, Luffah 5,7, Jutefasern 14,90, Rohrzucker-Melassen 17, lufttrockenes Hollundermark 18,4 bis 18,8 Proc., Biertreber 29,44, abgepresste Zuckerrohre 33 Proc. (PRINSEN-GEERLIGS, Chz. 21, R. 150), und einige Traganthsorten 38,1 bis 51,8 Proc. (TOLLENS und WIDTSOE, B. 33, 132; Z. 50, 70).

Zur Gewinnung reinen Xylanes kann man sich der Alkalien oder der Kalkmilch bedienen. Nach der von WHEELER und TOLLENS verbesserten Vorschrift KOCH's reinigt man zunächst 300 g fein geraspelte und gesiebte Buchenholzspäne, indem man sie zwei- bis dreimal mit je zwei Litern ein- bis zweiprocentigen Ammoniaks unter öfterem Umschütteln 24 Stunden stehen lässt; sodann übergiesst man mit zwei Litern vier- bis fünfprocentiger Natronlauge, rührt von Zeit zu Zeit um, presst nach 48 Stunden ab, versetzt das Filtrat mit einem Volum Alkohol von 96 Proc., rührt den Niederschlag (der vermuthlich aus einem Natrium-Gummat besteht) mit salzsäurehaltigem Alkohol an, wäscht ihn mit Alkohol vollkommen aus, digerirt ihn mit Aether, und trocknet zuletzt über Schwefelsäure (Z. 39, 848). Nach STONE und TEST (Am. 15, 195) dampft man die Lauge der Strohpapierfabrikation (specifisches Gewicht etwa 1,215) auf ihr halbes Volum ein, säuert mit Salzsäure an, fällt mit 1,5 bis 2 Volum Alkohol von 95 Proc., und reinigt den abgepressten Niederschlag durch mehrmaliges Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol. Auch aus Biertrebern, die mittelst Ammoniaks vorgereinigt sind, kann man Xylan ausziehen, und auf die

eingangs beschriebene Weise weiter reinigen; man benutzt hierzu entweder siedende Kalkmilch (TOLLENS und STONE, Z. 38, 1135), oder besser fünfprocentige Natronlauge (SCHULZE und TOLLENS, L. V. 40, 367), und bringt so das Xylan, das ursprünglich wohl in einer unlöslichen Modification vorhanden ist, in Lösung; sehr bewährt fanden BROWNE und TOLLENS auch hier ihr schon weiter oben erwähntes Verfahren der Aufschliessung mittelst überschüssiger kochender Calciumbisulfitlösung im Autoclaven (B. 35, 1464). Doch kommt keineswegs stets reines Xylan als solches in Frage; die verholzten Fasern der Biertreber z. B. enthalten, neben Lignin, jedenfalls Gummi und eine Cellulose gemengter Natur, innerhalb derer Xylose-, Arabinose-, und vielleicht auch Glykose-liefernde Gruppen in enger Verbindung stehen. Hydrolysirt man Biertreber direct mit Säure (wobei jedoch Vorsicht geboten ist, da sonst ein grosser Theil der Pentosen zersetzt wird, obwohl sie, wenn erst fertig gebildet, ziemlich widerstandsfähig gegen Säuren sind), so erhält man viel Xylose neben etwas Arabinose, aus dem Rückstande extrahirt verdünnte Natronlauge noch Xylan und etwas Cellulosegummi, und es verbleibt ein in Kupferoxydammoniak fast ganz löslicher Rest, der Cellulose und Spuren Pentosane enthält (SCHULZE und TOLLENS, A. 271, 55; Z. 41, 830).

Ergiebiger als alle genannten Verfahren, und zu weit reineren Producten führend, soll das von SALKOWSKI angegebene sein (H. 34, 162; 35, 240): man kocht 100 g Weizenhäcksel 45 Minuten mit 2,5 Litern sechsprocentiger Natronlauge, lässt die abgepresste Flüssigkeit in einem hohen Cylinder absitzen, erwärmt die klare Lösung schwach mit einem Liter FEHLING'scher oder Kupferoxydammoniak-Lösung, colirt die ausfallende Xylan-Kupfer-Verbindung, wäscht sie mit Wasser, presst sie ab, verreibt sie unter allmählichem Zusatze mit verdünnter Salzsäure, und fügt zwei bis drei Theile Alkohol von 90 bis 93 Proc. hinzu; das Xylan wird abfiltrirt und mit Alkohol von 50 Proc., von 96 Proc., und zuletzt mit Alkohol-Aether gewaschen, worauf man es einige Tage unter absolutem Alkohol und zuletzt unter Aether stehen lässt; zur weiteren Reinigung löst man es in verdünnter Natronlauge, fällt es abermals mit FEHLING'scher Lösung, und wiederholt dies im Bedarfsfalle. In Gegenwart von Araban erhält man ein Gemisch von Kupferverbindungen; zerlegt man diese, und zieht mit kaltem Wasser aus, so geht fast alles Araban (mit etwas Xylan vermengt) in Lösung, und es bleibt fast reines Xylan zurück, das man dann noch weiter reinigen kann.

Das völlig reine und einheitliche (?) Xylan hat nach THOMSEN, KOCH, JOHNSON (Am. 18, 214), und PRINSEN-GEERLIGS (Chz. 21, R. 150) die Zusammensetzung $C_5H_8O_4$, nach SALKOWSKI (a. a. O.) $C_{10}H_{18}O_9$, und ist ein feines weisses, poröses, nicht hygroskopisches, beim Befeuchten klebrig werdendes Pulver; mit kaltem Wasser quillt es auf und giebt eine opalisirende Flüssigkeit, aus der es durch Alkohol (besonders in Gegenwart einer Spur Säure oder Alkali) sogleich wieder abgeschieden wird; in frisch gefälltem Zustande löst es sich leicht in heissem Wasser, die Lösung trübt sich aber alsbald und gelatinirt beim Erkalten, auch giebt sie bereits in verdünntem Zustande schon mit Spuren Salzsäure, Kochsalz, Chlorcalcium, Barythydrat u. s. f., Fällungen, und in etwas concentrirteren auch mit Weingeist. Einmal getrocknet ist das Xylan in heissem Wasser fast unlöslich, es löst sich aber in Natronlauge, besonders in heisser, in heissem, concentrirtem Ammoniak (HOFFMEISTER, L. V. 39, 461), und in Kupferoxydammoniak, und scheidet sich aus den neutralisirten Flüssigkeiten erst auf Alkoholzusatz wieder ab. In alkalischer Lösung zeigt es starke Linksdrehung; für 1 bezw. 4 Mol. Xylan + 1 Mol. NaOH fand KOCH $\alpha_D = -92,73$ bezw. $-96,55$; THOMSEN (B. 13, 2168) giebt $\alpha_D = -84^0$ an, ALLEN und TOLLENS für Xylan aus Stroh $-84,1^0$, PRINSEN-GEERLIGS für Xylan aus Zuckerrohr $\alpha_D = -80^0$, SALKOWSKI für Xylan aus Weizenstroh $\alpha_D = -80$ bis 82^0, während für solches aus Luffa nur $\alpha_D = -69,23^0$, und für solches anderer Herkunft $-69,62$ bis $-70,11^0$ beobachtet wurde (WHEELER und TOLLENS, Z. 39, 848; BROWNE und TOLLENS, a. a. O.). Offenbar gelten diese Werthe nicht alle für reines Xylan, sondern betreffen zum Theil bloss xylanhaltige Gummistoffe, wie solche aus einigen Rohmaterialien nachgewiesenermaassen isolirt worden sind; das Gummi der Biertreber z. B., das TOLLENS und STONE (Z. 38, 1135) als rein weisse, luftbeständige Masse erhielten, zeigte bloss $\alpha_D = -12,25^0$ und gab, hydrolysirt, Xylose, Arabinose, und noch einen anderen Zucker; auch liefert es, wenn mit Natronlauge gewonnen, viel Xylose und wenig Arabinose, wenn aber durch Kalkmilch extrahirt, weniger Xylose und mehr Arabinose (SCHULZE und TOLLENS a. a. O.). Das Xylan aus Jute zeigt $\alpha_D = -11^0$ und ergiebt Xylose und Arabinose (SCHÖNE und TOLLENS, C. 1901, 1098), das aus Zuckerrohr liefert Xylose, etwas Arabinose, und noch Traubenzucker (PRINSEN-GEERLIGS a. a. O.). Die Lupinenschalen enthalten ein mittelst verdünnter Säuren nicht ausziehbares Xylan, das man aber, obwohl nur

langsam und unvollständig, mittelst fünfprocentiger Natronlauge als feste, gelbliche Masse erhalten kann (SCHULZE, B. 24, 2277); im Buchenholze ist das Xylan nach WINTERSTEIN (H. 17, 381) in zwei Modificationen vorhanden, von denen nur eine durch Kochen mit Schwefelsäure oder durch andauernde Behandlung mit Salpetersäure und Kaliumchlorat zerstört wird; BENEDICT und BAMBERGER untersuchten ein Holzgummi, das, vermuthlich in Folge eines Gehalt an ligninartiger Substanz, oder an Methylpentosan, die Methylzahl 13,2 ergab (M. 11, 267), u. s. f.

Durch verdünnte Säuren, und daher auch durch den salzsäurehaltigen Magensaft, wird das reine Xylan, wie erwähnt, zu Xylose hydrolysirt; bei dem Destilliren mit Säuren giebt es, seiner Natur als Pentosan gemäss, Furol.

Nach HOPPE-SEYLER ist es der Methangährung fähig, und liefert hierbei Kohlensäure, Essigsäure und Sumpfgas (H. 11, 561; 13, 66). Ptyalin und Pankreatin greifen es nicht an (SALKOWSKI, H. 34, 162), dagegen lösen es die Enzyme des Hausschwammes, der Agaricineen, und anderer Hymenomyceten, woraus sich deren holzzerstörende Eigenschaften erklären (CZAPEK, C. 99, 692; SCHORSTEIN, C. 1902 b, 1428).

Beim Fällen alkalischer Xylanlösung mit Alkohol scheidet sich eine Verbindung aus, deren Zusammensetzung nach KOCH $5 C_5H_8O_4 + NaOH$, nach PRINSEN-GEERLIGS $2 C_5H_8O_4 + NaOH$ ist; Calcium- und Baryum-Oxydhydrat geben schon in wässeriger Lösung weisse Niederschläge, Bleiessig erzeugt eine unlösliche Bleiverbindung, und FEHLING'sche Lösung fällt nach SALKOWSKI (B. 27, 502) ein charakteristisches Kupfersalz, das zur Erkennung und Abscheidung des Xylanes dienen kann.

Ein Gemenge von Xylan-Mononitrat und -Dinitrat entsteht, nach BADER (Chz. 19, 55), als amorphe, ocker- bis dunkelbraune, beim Erhitzen verpuffende, in Alkohol leicht, in heissem Aether wenig lösliche Masse, wenn man Xylan allmählich und unter Umschütteln in überschüssige, concentrirte Salpetersäure (specifisches Gewicht 1,525) einträgt, und die klare Lösung in viel kaltes Wasser giesst; als Nebenproducte treten hierbei stickstoffhaltige, saure, zersetzliche Oele auf, während Oxalsäure, die sich beim Eindampfen mit verdünnter Salpetersäure reichlich abscheidet, gänzlich fehlt. WILL und LENZE erhielten das Dinitrat $C_5H_6(NO_2)_2O_4$ als hornartige, in Alkohol und Aether fast unlösliche Masse (B. 31, 68). Ein Xylan-Monacetat, $C_5H_7O_4(C_2H_3O)$, bildet sich nach BADER (a. a. O.) beim schwachen Erwärmen von Xylan

mit überschüssigem Chloracetyl im Wasserbade; kühlt man ab, verdünnt mit Eisessig, fällt mit absolutem Alkohol, filtrirt die mehrmals mit Alkohol ausgekochte Masse, wäscht sie mit Aether, und trocknet sie im Vacuum, so verbleibt das Monacetat als amorphes, gelbbraunes, nur in siedendem Eisessig etwas lösliches Pulver. Erhitzt man es mit viel überschüssigem Essigsäureanhydrid sechs Stunden im Einschlussrohre auf 140 bis 150°, versetzt nach dem Erkalten mit etwas Eisessig und mit absolutem Alkohol, kocht mit Alkohol und Aether aus, und trocknet über Schwefelsäure, so erhält man Xylan-Diacetat, $C_5H_6(C_2H_3O)_2O_4$, als braunes amorphes Pulver. Ein höheres Acetat ist nicht gewinnbar, was für

$$\overbrace{CH_2.CH}^{O}.(CHOH)_2.COH \quad \text{oder} \quad \underbrace{CH_2.(CHOH)_2.\overbrace{CH.CH}^{O}}_{O}$$

als Constitutionsformel des Xylanes spricht (jedoch ist das Moleculargewicht vermuthlich ein weit grösseres, als diese einfache Formel andeutet). Beim Schütteln einer alkalischen Xylanlösung mit überschüssigem Benzoylchlorid scheiden sich Flocken des Xylan-Monobenzoates, $C_5H_7(C_7H_5O)O_4$, ab, das, in der nämlichen Weise wie die Acetate gereinigt, ein bräunliches, krümeliges, in heissem Eisessig etwas lösliches Pulver darstellt; in ein Dibenzoat konnte es bisher nicht übergeführt werden.

Mit Phloroglucin und Salzsäure, sowie mit anderen Phenolen giebt Xylan die charakteristischen Pentosan-Reactionen.

Darstellung. Koch, der die Xylose zuerst darstellte, gewann sie, indem er einen Theil Holzgummi mit fünf Theilen zweiprocentiger Schwefelsäure sechs Stunden unter Rückflusskühlung erhitzte. Zweckmässiger ist es, nach Wheeler und Tollens (Z. 39, 848), 50 g Buchenholzxylan mit 20 g concentrirter Schwefelsäure und 400 g Wasser 11 bis 12 Stunden im Wasserbade zu kochen, mit Calciumcarbonat zu neutralisiren, das Filtrat zum Syrupe einzudicken, diesen in wenig starkem Alkohole zu lösen, die concentrirte Lösung mit absolutem Alkohole zu erwärmen, das Filtrat abermals einzudicken, und die anschiessenden Krystalle aus Wasser und Alkohol umzukrystallisiren. Die Anwendung der Schwefelsäure bringt, wie Councler (Chz. 16, 1720) fand, den Uebelstand mit sich, dass diese Säure aus Holzgummi (nicht aber aus reinem Xylan), auch viel dextrinähnliche, in kaltem Wasser

leicht lösliche Stoffe abspaltet; Oxalsäure verhält sich ebenso, nicht aber Salzsäure, und diese ist daher zur Verzuckerung ganz besonders geeignet. Man kocht 10 g rohes, lufttrockenes Holzgummi mit 500 ccm Wasser und 50 ccm Salzsäure vom specifischen Gewichte 1,19 zwei Stunden im Wasserbade, filtrirt nach dem Erkalten von der ausgeschiedenen Humussubstanz ab, neutralisirt mit Bleicarbonat, concentrirt das Filtrat bis zur beginnenden Krystallisation des Chlorbleies, lässt erkalten, filtrirt, wäscht mit kaltem Wasser nach, setzt ein Volumen absoluten Alkohol zu, filtrirt von dem sich (als in starkem Alkohol unlöslich) ausscheidenden Chlorblei ab, kocht dieses mit absolutem Alkohol aus, und bringt die Lösung sammt dem Hauptfiltrate zur Krystallisation. Man erhält so, aus dem leicht zugänglichen Rohmateriale, auf den ersten Wurf bis 62 Proc., und selbst mehr, an reiner Xylose. Nach WINTERSTEIN (L. V. 41, 375) gewinnt man das Maximum an Xylose, fast 78 Proc. der theoretischen Ausbeute, wenn man einen Theil Holzgummi eine Stunde mit zweiprocentiger Salzsäure kocht.

Die vorherige Abscheidung des Xylanes ist jedoch zwecks Darstellung von Xylose keineswegs nöthig, vielmehr lässt sich letztere auch durch directe Hydrolyse geeigneter Rohstoffe leicht, und häufig in sehr reinem Zustande gewinnen; SCHULZE und TOLLENS erhielten sie so aus Biertrebern, aus Quittenschleim, und aus Luffa, WHEELER und TOLLENS aus Jutefaser, BAUER aus dem Schleime der Flohsamen (Psyllium gallicum), WILEY aus den Knoten der Maishalme und der Maisrinde, und STONE und LOTZ aus Maiskolben, die besonders rasch eine gute und reichliche Ausbeute ergaben. BERTRAND fand im Weizenstrohhäcksel ein sehr geeignetes Ausgangsmaterial (Bl. III, 5, 545), und zwar verfährt man nach seiner, von SCHULZE und TOLLENS verbesserten Vorschrift, wie folgt: Man digerirt 5 kg Häcksel 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur mit Ammoniakwasser von 2 Proc., presst ab, hydrolysirt den Rückstand unter häufigem Umrühren und unter Wasserersatz sechs Stunden lang mit 55 Litern kochender zweiprocentiger Schwefelsäure, filtrirt die abgepresste, und mit reinem Calciumcarbonat neutralisirte Lösung, dickt sie im Vacuum auf $^1/_4$ ihres Volumens, und sodann im Wasserbade zum Syrupe ein, befreit diesen, durch wiederholte Reinigung mit Alkohol, von Gyps, Gummi, und dergl., und lässt krystallisiren. Den gewonnenen Zucker schmilzt man mit etwas Wasser, setzt zwei Volumen Alkohol von 93 Proc. zu, erwärmt mit etwas reiner Knochenkohle,

filtrirt im Warmwassertrichter, wäscht die Krystalle mit Alkohol und Aether, und krystallisirt sie, falls nöthig, um (A. 271, 40; Z. 41, 905). Vermuthlich würde die Anwendung von Salzsäure statt Schwefelsäure auch hier zu empfehlen sein, und sogleich ein reineres Product liefern. Man erhält nach obiger Vorschrift wenigstens 250 g, d. i. 5 Proc., reine Xylose.

Direct krystallisirende Xylose-Syrupe gewannen TOLLENS und WIDTSOE (B. 33, 132) auch durch Hydrolyse weisser Traganthsorten, und SCHÖNE und TOLLENS (C. 1901, 1098), indem sie gereinigte Biertreber vier Stunden mit dreiprocentiger Schwefelsäure im Wasserbade, und Luffa oder Jute mit ein- bezw. dreiprocentiger Schwefelsäure im geschlossenen Rohre auf 125 bis 128° erhitzten. In vielen Fällen bewährt sich überhaupt die Verzuckerung im Autoclaven sehr gut, und gestattet auch die Anwendung vortheilhaft einwirkender Agentien, z. B. des Calciumbisulfites (TOLLENS, Chz. 25, 857).

Formel. KOCH gab der Xylose die Formel $C_6H_{12}O_6$, und reihte sie der Gruppe des Traubenzuckers an; die richtige Zusammensetzung $C_5H_{10}O_5$ und die Zugehörigkeit zu den Pentosen erkannte erst TOLLENS (B. 21, 3508). Die Formel $C_5H_{10}O_5$ stellt auch die Moleculargrösse dar (TOLLENS; WHEELER und TOLLENS, Z. 39, 848; HÉBERT, C. r. 110, 969). Die Constitution der Xylose ist, nach FISCHER und STAHEL (B. 24, 528):

$$COH.CHOH.CHOH.CHOH.CH_2OH,$$

ihre Configuration, nach FISCHER (B. 24, 2683):

$$\begin{array}{c} COH \\ | \\ H—C—OH \\ | \\ HO—C—H \\ | \\ H—C—OH \\ | \\ CH_2OH. \end{array}$$

Synthese. Nach FISCHER und RUFF entsteht l-Xylose bei der Oxydation des l-Gulonsäure-Laktones (s. dieses) mit Hydroperoxyd und Ferriacetat (B. 33, 2142), und da das genannte Lakton auf dem Wege über die synthetisch gewinnbare i-Mannonsäure, l-Mannonsäure, und l-Zuckersäure darstellbar ist, so ist hierdurch auch die Synthese der l-Xylose ermöglicht; auf die Einzelheiten kann an dieser Stelle noch nicht eingegangen werden.

2. Physikalische Eigenschaften.

Die Xylose krystallisirt in schönen weissen Nadeln, oder in Drusen sternförmig geordneter, farbloser, langer, zugespitzter, monokliner Prismen; ihr spezifisches Gewicht ist 1,535 (PIONCHON, C. r. 124, 1523), sie sind doppelbrechend, zeigen stark spiegelnde Flächen, und besitzen das Axenverhältniss $a:b:c = 1,6696:1:1,9896$. Sie schmecken sehr süss, lösen sich leicht in Wasser und heissem Alkohol, nicht in kaltem, absolutem Alkohol und in Aether, und schmelzen nach BAUER bei 135 bis 140°, nach BERTRAND bei 141°, nach FISCHER und RUFF (B. 33, 2144) bei 141 bis 143°, nach WHEELER und TOLLENS bei 144°, nach KOCH bei 145°, nach HILGER (B. 35, 4444) bei 146 bis 148°, nach TOLLENS (Z. 41, 905) bei 150 bis 153°, nach JOHNSON (Am. 18, 214) bei 153°, und nach HÉBERT bei 154°.

Die Verbrennungswärme beträgt, nach STOHMANN und LANGBEIN (J. pr. II, 45, 305), bei constantem Volum 3746,0 cal. für 1 g und 561,9 Cal. für 1 g-Mol., bei constantem Drucke 561,9 Cal. für 1 g-Mol.; die Bildungswärme ist 253,1 Cal. BERTHELOT und MATIGNON (C. r. 111, 11) geben die Werthe 3739,9 cal., 560,7 Cal., 560,7 Cal., 254,3 Cal. für diese Grössen an.

Als constantes Drehungsvermögen der wässerigen Lösung fanden BAUER, bei $t = 4°$, $\alpha_D = +15,94°$, STONE (B. 23, 3796) $+18,41°$, WHEELER und TOLLENS sowie TOLLENS und BROWNE $+18,50°$, HÉBERT $+18,63°$, SCHULZE (B. 24, 2277) $+18,9°$, STONE und LOTZ $+19,4$ bis $19,7°$, ALLEN und TOLLENS $+19,51°$, BAUER bei $t = 14°$, $\alpha_D = +21°$, und TOLLENS und STONE $+24,42°$. Eingehende Untersuchungen stellten erst TOLLENS und SCHULZE an (a. a. O.; L. V. 40, 367): Hiernach wächst das Drehungsvermögen mit steigender Concentration, und zwar von $\alpha_D = +18,425$ bei $c = 9$, bis $\alpha_D = +23,702°$ bei $c = 61,7$. Für $p < 34,3$ Proc. gilt die Formel $\alpha_D = 18,095 + 0,06986\,p$, für $p > 34,3$ Proc. die Formel $\alpha_D = 23,089 - 0,1827\,p + 0,00312\,p^2$; für die zehnprocentige Lösung beträgt daher $\alpha_D^{10} = +18,974°$, für die trocken gedachte Xylose (die hypothetische 100 procentige Lösung) etwa $+36,02°$. Die Temperatur beginnt erst bei 20° C. von Einfluss zu werden; man findet z. B. bei 15° $+18,899$, bei 20° $+18,909$, bei 25° aber schon $+19,248$, und bei 35° $+19,628$.

In frisch bereiteter kalter Lösung zeigt auch die Xylose Multirotation, wie schon KOCH wahrnahm, und zwar eine der

höchsten bisher bekannten; in zehnprocentiger Lösung beobachtete er $\alpha_D = +38,8^0$, BAUER $+57,0^0$, WHEELER und TOLLENS, fünf Minuten nach dem Auflösen, $+85,68^0$. Die Drehung einer Lösung von 2,2139 g Xylose zu 20 ccm betrug, vier Minuten nach dem Auflösen, $\alpha_D = +76,61^0$, nach zehn Minuten $+62,99^0$, nach 30 Minuten $+34,70^0$, nach einer Stunde $+23,29^0$, nach zwei Stunden $19,54^0$, nach $2^1/_2$ Stunden constant $+19,22^0$ (PARCUS und TOLLENS, A. 257, 175; Z. 40, 841); für den Anfangszustand berechnet sich hieraus etwa $+100^0$, nach HAMMERSCHMIDT (Z. 40, 939) $+91$ bis $97,86^0$. STONE und TEST (Am. 15, 195) beobachteten fünf Minuten nach dem Auflösen $\alpha_D = +71,65^0$, nach 65 Minuten $+27,76^0$, nach zwei Stunden $+21,22^0$, nach drei Stunden $+18,95^0$, und erst nach neun Stunden $+18,4^0$. Der Rückgang der Multirotation erfolgt, den eingehenden Untersuchungen OSAKA's gemäss, nach den nämlichen Gesetzen, die bereits oben bei Besprechung der l-Arabinose erörtert wurden, und der Geschwindigkeits-Coëfficient ist $k = 0,022$, oder, wenn man mit natürlichen Logarithmen rechnet, $k = \frac{0,022}{0,4343}$ (Z. Ph. 35, 663).

Beim Lösen in Ammoniakwasser von 0,1 Proc. verschwindet auch die Multirotation der Xylose (SCHULZE und TOLLENS, A. 271, 219): 3,02 g Xylose, in 30 ccm Wasser gelöst, zeigten nach neun Minuten $\alpha_D = +67,44^0$, nach 20 Stunden $+18,82^0$, während die Lösung in 30 ccm Ammoniakwasser von 0,1 Proc. schon nach fünf Minuten $+18,88^0$ ergab. Löst man Xylose von $\alpha_D = +18,7^0$ in starkem Ammoniak (specifisches Gewicht 0,924), so findet man nach zehn Minuten $+14,82^0$, nach einem Tage $+10,98^0$, nach zwei Tagen $+5,67^0$, und nach drei Tagen ist sogar Linksdrehung, $\alpha_D = -5,85^0$, vorhanden; wie schon die Gelbfärbung beweist, findet offenbar tiefere Zersetzung statt, deren Verlauf aber noch ununtersucht ist (SCHULZE und TOLLENS, A. 271, 219; Z. 42, 750).

Nach TANRET (Bl. III, 15, 195) wird das Wesen der Multirotation auch bei der Xylose dadurch bedingt, dass dieser Zucker fähig ist, in mehreren Modificationen aufzutreten; die gewöhnliche α-Xylose besitzt nach TANRET die anfängliche Drehung $\alpha_D = +78^0$, und geht in Lösung in die β-Form über, die in krystallisirtem Zustande $\alpha_D = +31,6^0$ zeigt; sie ist jedoch in diesem bisher nicht rein erhalten, da beim Fällen der wässerigen Lösung durch Alkohol oder Aether stets nur Gemische von viel β- und etwas α-Xylose entstehen.

3. Verhalten gegen Reagentien.

Wasserstoff. Durch Reduction der l-Xylose mittelst Natriumamalgames erhielten FISCHER und STAHEL (B. 24, 538), sowie BERTRAND (Bl. III, 5, 554 und 740) den zugehörigen Alkohol $C_5H_{12}O_5$, den l-Xylit.

Zu seiner Darstellung löst man nach FISCHER (B. 27, 2487) am besten 20 g Xylose in 200 g Wasser, kühlt auf 10° ab, säuert schwach mit Schwefelsäure an, schüttelt stark und andauernd mit 100 g $2^1/_2$ procentigem Natriumamalgam, wiederholt diese Operation noch zweimal, wobei man stets schwach saure Reaction erhält und mit Eiswasser kühlt, und versetzt dann in schwach alkalischer Lösung nochmals mit 100 g Amalgam; nach ungefähr drei Stunden, wenn 1 ccm Flüssigkeit nur mehr etwa 0,1 ccm FEHLING'sche Lösung reducirt, neutralisirt man mit Schwefelsäure, concentrirt, bis das Natriumsulfat auskrystallisirt, zieht mit 5 Vol. absoluten Alkohols aus, verdampft das Filtrat, erschöpft den Rückstand wieder mit heissem, absolutem Alkohol, und verdampft nochmals. Der Xylit hinterbleibt dann als farbloser Syrup, der bei der Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor Aethylpropyljodid, $CH_3.CHJ.CH_2.CH_2.CH_3$, liefert, entsprechend der Constitution $CH_2OH.(CHOH)_3.CH_2OH$; entgegen BERTRAND's Angabe ist der Xylit nicht schwach rechts drehend, sondern sowohl für sich, als auch bei Zusatz von Borax optisch inactiv (FISCHER, B. 24, 528 und 1839). Durch Bacterium xylinum wird er nicht oxydirt (BERTRAND, Cr. 126, 762). Als fünfwerthiger Alkohol giebt der Xylit ein Pentacetat, $C_5H_7(C_2H_3O)_5O_5$, sowie ein Pentanitrat, $C_5H_7(NO_2)_5O_5$, eine farblose, dicke, in Wasser unlösliche, stark explosive Flüssigkeit; mit Benzaldehyd verbindet er sich nach LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN (R. 18, 151) zu Dibenzal-Xylit, $C_5H_8O_5(C_6H_5CH)_2$, dessen weisse Krystalle bei 175° schmelzen, und der in Wasser und Alkohol fast unlöslich ist; 10 ccm der bei 16 bis 18° gesättigten Aceton- und Chlororoform-Lösung enthalten 110 bezw. 85 mg.

Halogene. Nach KILIANI's Verfahren mit Brom behandelt, wird die l-Xylose ganz ebenso wie die Arabinose oxydirt, und ergiebt l-Xylonsäure, $C_5H_{10}O_6$ (ALLEN und TOLLENS, A. 260, 306); die nämliche Säure entsteht aus Xylose auch durch Einwirkung von Jod in boraxhaltiger Lösung (ROMYN, F. 36, 350), und durch Oxydationsgährung mittelst Bacterium xylinum (BER-

TRAND, C. r. 127, 728), ferner aus der stereoisomeren d-Lyxonsäure (s. diese) durch Umlagerung beim Erhitzen mit Pyridin oder Chinolin (FISCHER und BROMBERG, B. 29, 81), und endlich möglicher Weise aus gewissen Maltodextrinsäuren bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd (BROWN und MILLER, C. 99, 674).

Zur Darstellung von Xylonsäure sind sämmtliche, oben bei Besprechung der l-Arabonsäure erwähnte Verfahren brauchbar; nach TOLLENS und CLOWES (A. 310, 175) geht man am besten von einem Gemenge von 35 g Xylose, 300 g Wasser, 44 g Calciumcarbonat, und 40 g Brom aus, zerlegt das krystallisirende Doppelsalz von xylonsaurem Cadmium und Bromcadmium (s. unten) mittelst Schwefelwasserstoff und Silbercarbonat, zersetzt das krystallisirte Zinksalz durch Schwefelwasserstoff, und dampft zum Syrup ein. Nach VAN EKENSTEIN (R. 18, 305; Z. 49, 960) kann man aus der rohen Lösung der Säure auch deren Dibenzalverbindung darstellen (s. unten), und diese durch Mineralsäuren zerlegen.

Die freie l-Xylonsäure ist ein saurer Syrup, geht beim Erhitzen mit Pyridin oder Chinolin auf 130 bis 135° theilweise in die stereoisomere d-Lyxonsäure über (FISCHER a. a. O.; FISCHER und BROMBERG, B. 29, 81), und zeigt nach ALLEN und TOLLENS anfangs Linksdrehung, etwa $\alpha_D = -7°$, die aber bald in Rechtsdrehung, etwa $\alpha_D = +20{,}9°$, übergeht, offenbar unter theilweiser Bildung des Laktones (s. unten).

Während die l-Xylonsäure in fester Form nicht erhältlich ist, kann die Dimethylen-l-Xylonsäure, $C_5H_6(CH_2)_2O_6$, leicht krystallisirt gewonnen werden; sie bildet sich bei mehrtägigem Stehen eines Gemenges gleicher Theile von xylonsaurem Calcium, 40 procentiger Formaldehyd-Lösung, und concentrirter Salzsäure über Aetzkalk und Schwefelsäure, scheidet sich aus Aceton in schönen Nadeln vom Smp. 209 bis 212°, und aus Wasser in weissen Prismen mit $^1/_2$ Molecül Krystallwasser ab, reagirt ausgesprochen sauer, und zeigt in wässeriger Lösung $\alpha_D = +39{,}5°$. Das Kalium- und Natrium-Salz sind ziemlich unbeständig, die Salze $(C_7H_9O_6)_2 . Ca + 3{,}5$ oder $4\,H_2O$ und $(C_7H_9O_6)_2 . Zn + 3{,}5\,H_2O$ krystallisiren, und geben ein Molecül Wasser bei 110°, den Rest erst bei 140° ab, und das Phenylhydrazin-Salz, $C_7H_{10}O_6 . C_6H_8N_2$, fällt beim Kochen mit Phenylhydrazin aus, krystallisirt aus Weingeist, und zersetzt sich beim Erwärmen. Behandelt man die Dimethylen-l-Xylonsäure mit Phloroglucin und Salzsäure, so wird der Formaldehyd in Gestalt eines, gemäss der Gleichung $C_6H_6O_3$

$+ H.COH = H_2O + C_7H_6O_3$ entstehenden Phloroglucides abgespalten, und kann so selbst quantitativ bestimmt werden (TOLLENS, B. 32, 2846; TOLLENS und CLOWES, A. 310, 177; Z. 49, 954).

Von den Salzen der l-Xylonsäure krystallisiren das Calciumsalz $(C_5H_9O_6)_2.Ca$, das von NEUBERG (B. 35, 1473) mittelst kalten, ammoniakalischen Bleiessigs erhaltene Bleisalz, sowie das Silbersalz nicht; $(C_5H_9O_6)_2.Sr + 8^1/_2 H_2O$ bildet weisse Platten, die an der Luft unter Abgabe von $2^1/_2$ Molecülen Wasser verwittern, und ist rechtsdrehend (für $c = 4,3$ $\alpha_D = +12^0 14'$); $(C_5H_9O_6)_2.Zn + 3H_2O$ scheidet sich in weissen Nadeln ab (TOLLENS und CLOWES a. a. O.); $(C_5H_9O_6)_2.Cd$ erhielt BERTRAND durch Sättigen der freien Säure mit Cadmiumcarbonat und Zusatz von Alkohol in prismatischen Nadeln, und stellte dessen krystallisirte, in Alkohol unlösliche Doppelsalze mit $CdBr_2$ und $CdCl_2$ dar, von denen sich $(C_5H_9O_6)_2.Cd + CdBr_2 + 2H_2O$ zur Reinigung und Abscheidung der Xylonsäure sehr gut eignet (Bl. III, 15, 592), und nach TOLLENS und BROWNE (B. 35, 1460) charakteristische, bootförmige, in 26 Theilen Wasser lösliche Krystalle bildet, und die Drehung $\alpha_D = +7,4^0$ zeigt. Peptone, Amidosäuren u. dgl. erschweren oder hindern aber seine Krystallisation (NEUBERG, B. 35, 1473).

Das Brucinsalz, $C_5H_{10}O_6.C_{23}H_{26}O_4N_2$, stellte NEUBERG (a. a. O.) dar, indem er die wässerige Lösung der freien Säure mit Brucin erwärmte, bis alkalische Reaction eintrat, aus dem Filtrate den Ueberschuss des Brucines mit Essigester auszog, und sodann concentrirte; aus Alkohol krystallisirt es in Drusen prächtiger rhombischer Nadeln oder Tafeln vom Smp. 172 bis 174°, ist kaum löslich in kaltem Wasser und Alkohol, ziemlich löslich in heissem Wasser und Alkohol (in 27 Theilen), etwas löslich in heissem Aceton, sonst fast unlöslich, und zeigt in wässeriger Lösung für $c = 2,05$ $\alpha_D^{15} = -37,65^0$. Das Cinchoninsalz, $C_5H_{10}O_6.C_{19}H_{22}N_2O$, schiesst aus Wasser in warzenförmigen Knollen langgestreckter Täfelchen an, aus Alkohol in feinen Nadeln vom Smp. 180°, und zeigt in wässeriger Lösung für $c = 2$ $\alpha_D^{15} = +125^0$. Das Morphinsalz, $C_5H_{10}O_6.C_{17}H_{19}NO_3$, scheidet sich aus 20 Theilen absoluten Alkohols allmählich in undeutlichen Nadeln vom Smp. 153° ab, und ist durchweg weit löslicher als die vorgenannten Salze. Das Hydrazid, das BERTRAND nicht krystallisirt zu gewinnen vermochte, erhielt NEUBERG, indem er die wässerige Lösung der Säure und die äquivalente Menge reinsten Phenylhydrazines im Vacuum zum Syrup concentrirte, die an der Luft getrocknete Masse mit Ligroin

extrahirte, den Rückstand erst mit einigen Tropfen absoluten Alkohols und dann nochmals mit Essigester auskochte, die mit Thierkohle behandelte Lösung concentrirte, und die, nach dem Abgiessen vom ausfallenden Syrup rein hellgelbe Flüssigkeit einige Zeit stehen liess; das Hydrazid, $C_{11}H_{16}O_5N_2$, bildet farblose Nadeln, die bei 129° unter Zersetzung schmelzen, ist unlöslich in Ligroin, leicht löslich in allen anderen Mitteln, und wenig beständig. Noch leichter zersetzlich ist das p-Bromphenyl-Hydrazid.

Erwärmt man die, aus 10 g Xylose und 20 g Brom erhaltene Xylonsäurelösung mit 10 g Benzaldehyd und 20 g 44procentiger Salzsäure, so scheidet sich Dibenzal-l-Xylonsäure aus, die aus heissem Methylalkohol leicht krystallisirt, bei 199° schmilzt, für $c = 0{,}4$ in Methylalkohol $\alpha_D = -22°$ zeigt, und in Wasser, Alkohol und Methylalkohol nur wenig löslich ist (10 ccm bei 16 bis 18° gesättigter Lösung enthalten 12, bezw. 54 und 48 mg); sie ist eine ausgesprochene Säure, giebt Salze, und wird durch verdünnte Schwefelsäure glatt zerlegt, wobei in Gegenwart von Phenylhydrazin aller Benzaldehyd als Hydrazon ausfällt, und eine sehr reine Lösung der l-Xylonsäure zurückbleibt (van Ekenstein a. a. O.).

Das l-Xylonsäure-Lakton, $C_5H_8O_5$, scheidet sich beim Concentriren der Säurelösung ab, und krystallisirt aus Wasser, besser aus Aceton, in schönen Nadeln vom Smp. 90 bis 92°; es löst sich in kaltem Aether, zeigt $\alpha_D = +74{,}4°$ nach Tollens und Clowes (a. a. O.), $\alpha_D = +83°$ nach Tollens und Weber (Z. 49, 953), und liefert beim Kochen mit Alkalien die Salze der l-Xylonsäure.

l-Xylonsäure-Nitril lässt sich nach Wohl's Verfahren aus Xylose-Oxim gewinnen (s. dieses); sein Pentacetat krystallisirt in weissen Blättern vom Smp. 81,5°, ist in kaltem Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich, und giebt, mit 18 Theilen Ammoniakflüssigkeit zum Syrupe eingedampft, die Acetamidverbindung eines Zuckers, den schon Maquenne (C. r. 130, 1402) beobachtete, den aber erst Ruff und Kohn (B. 34, 1370) als l-Threose erkannten.

Salpetersäure. Bei der Oxydation der Xylose mit Salpetersäure entsteht weder Zucker- noch Schleimsäure, sondern eine eigenthümliche, optisch inactive Trioxyglutarsäure und etwas Trioxybuttersäure (Tollens, A. 254, 318; Z. 39, 848; Allen und Tollens, A. 260, 306). Die freie Xylo-Trioxyglutarsäure gewinnt man am besten, indem man Xylose gemäss Kiliani's Vor-

schrift (B. 21, 3006) mit Salpetersäure oxydirt, das zunächst gewonnene Calciumsalz mit Oxalsäure zerlegt, das mit reiner Knochenkohle entfärbte Filtrat im Vacuum zum Syrup eindickt, und diesen in viel heissem Aceton auflöst (FISCHER, B. 24, 1842; FISCHER und PILOTY, B. 24, 4214). Beim Erkalten erhält man die Säure $C_5H_3O_7$ in farblosen Tafeln vom Smp. 152°, die in Wasser und Alkohol sehr leicht, in heissem Aceton ziemlich leicht, in Aether und Chloroform aber nur wenig löslich sind. Diese Xylo-Trioxyglutarsäure, die von den Isomeren aus l-Arabinose und Ribose ganz verschieden ist, besitzt kein Drehungsvermögen, reducirt FEHLING'sche Lösung nicht, wohl aber heisse ammoniakalische Silberlösung (unter Bildung eines Silberspiegels), zeigt keine Neigung zur Laktonbildung, geht bei der Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor in normale Glutarsäure über, und hat nach FISCHER (B. 24, 2683) die Constitution $COOH.(CHOH)_3.COOH$ und die Configuration

```
    COOH
     |
 H—C—OH
     |
HO—C—H
     |
 H—C—OH
     |
    COOH.
```

Ihre Verbrennungswärme beträgt für 1 g-Mol. bei constantem Drucke 389,5 Cal., bei constantem Volum 388,7 Cal., und die Bildungswärme 358,2 Cal. (FOGH, C. r. 114, 920). Das elektrische Leitungsvermögen bestimmten RUFF und ROTH (B. 32, 560) für die $\frac{1}{52,53}$ und $\frac{1}{105,3}$-n-Lösung zu 59,20 bezw. 81,56, und die Affinitäts-Constante zu 0,066.

Das Salz, $C_5H_6K_2O_7 + 2H_2O$, krystallisirt leicht und rasch in sechsseitigen Tafeln und Prismen, und verliert das Krystallwasser bei 130°; concentrirt man seine wässerige Lösung bis zur Hautbildung, so erhält man es aber sogleich wasserfrei (RUFF, B. 32, 559). Das Calciumsalz ist, wenn roh, in viel siedendem Wasser löslich, dagegen in reiner krystallisirter Form in Wasser fast unlöslich. Beim halbstündigen Erwärmen der Säure mit Phenylhydrazin im Wasserbade entsteht das neutrale Hydrazid; es bildet farblose Blättchen, ist in heissem Wasser und Alkohol

wenig löslich, sintert bei 175°, und schmilzt, rasch erhitzt, bei 210° unter starker Gasentwickelung.

Monoformal-Xylo-Trioxyglutarsäure, $C_6H_8O_7$, bildet nach LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN (R. 19, 181; Z. 50, 1131) sehr schöne Krystalle vom Smp. 242°, enthält ein Molecül Krystallwasser, das bei 115° entweicht, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, ist optisch-inactiv, giebt krystallisirte, neutrale und saure Salze, und stellt eine höchst charakteristische, und zum Nachweise der Xylose brauchbare Verbindung dar.

Trägt man Xylose (2 g) allmählich und unter Umschütteln in concentrirte Salpetersäure (25 ccm) vom spec. Gew. 1,48 ein, erwärmt die klare Lösung einige Minuten im Wasserbade, rührt sie nach dem Abkühlen in kaltes Wasser ein, und verdunstet über Aetzkalk und Schwefelsäure, so krystallisirt anscheinend ein Anhydrid oder Lakton der Xylo-Trioxyglutarsäure (BADER, Chz. 19, 55); es ist eine weisse, blätterige, stark saure, sehr hygroskopische Masse, löst sich in Wasser unter Zischen, zerfliesst in Berührung mit Alkohol, und ist in heissem Aether unlöslich. Die Natur dieser Substanz steht jedoch nicht unbezweifelt fest, mindestens wird beim Kochen mit Wasser die freie Säure nicht glatt zurückgebildet (BADER, Chz. 19, 1851).

Schwefelsäure, Salzsäure u. s. f. Gegen verdünnte, vier- bis zehnprocentige Schwefelsäure ist Xylose ziemlich widerstandsfähig, so dass sich z. B. nach 32stündigem Kochen noch 73,8 Proc. des Zuckers unzersetzt vorfinden (SCHULZE und TOLLENS, a. a. O.); beim Destilliren mit 12procentiger Säure wird sie nach JÄGER und UNGER (B. 36, 1226) bedeutend rascher zersetzt als Arabinose. Im Uebrigen verhält sie sich vollständig wie letztere, namentlich liefert die Destillation mit Salzsäure keine Lävulinsäure, sondern viel Furol, Humusstoffe und Ameisensäure, während Kohlensäure kaum in Spuren nachzuweisen ist (TOLLENS und MANN, Z. ang. 1896, 40).

Alkalien. Durch kleine Mengen Alkali wird l-Xylose, in ähnlicher Art wie l-Arabinose, theilweise zu stereoisomeren Zuckern umgelagert, so dass in der Kälte das Drehungsvermögen binnen drei bis vier Tagen fast ganz verschwunden ist; der Verlauf und die Producte der Reaction sind bisher nicht näher untersucht (LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN, R. 14, 156 und 203; Z. 45, 949 und 1090; B. 28, 3078); vermuthlich entsteht u. a. d-Lyxose. Beim längeren Kochen mit Kalilauge giebt

die Xylose ebenso wie die Arabinose merkliche Mengen Milchsäure (KATSUYAMA, B. 35, 671).

Oxydationsmittel; Reductions-Erscheinungen. Die Xylose verhält sich, was diese Punkte anbelangt, der l-Arabinose völlig analog.

4. Gährung.

Der alkoholischen Gährung ist die l-Xylose nach den übereinstimmenden Untersuchungen von KOCH, LINDNER (C. 1901, 56 und 404), TOLLENS und SCHÖNE (Chz. 25, R. 140), und CROSS, BEVAN und SMITH (C. 97 b, 545) unfähig, und zwar sowohl für sich allein, als auch in Gegenwart anderer vergährbarer Zucker.

Durch den Schimmelpilz Monilia sitophila wird sie anscheinend theilweise vergohren, zum grösseren Theile jedoch nur assimilirt (WENT, C. 1901 b, 650), durch verschiedene Arten Penicillium, Mucor und Botrytis nur assimilirt (BEHRENS, C. 98 b, 1027), durch Amylomyces Rouxii und andere Amylomyceten aber gar nicht verändert (SITNIKOFF und ROMMEL, Bl. Ass. 18, 1049).

Gewisse Bacterien der Presshefe und der menschlichen Fäces vergähren in Gegenwart stickstoffhaltiger Nährlösung Xylose leicht und rasch (BENDIX, C. 1900, 1136; Z. ang. 1900, 302), geben aber hierbei niemals Alkohol; hingegen tritt dieser bei der Vergährung durch den sog. Mannit-Bacillus von GAYON und DUBOURG auf (Chz. 25, R. 248), sowie bei der Gährung mit dem Pneumonie-Bacillus, der nach GRIMBERT (Chz. 20, 270) 6,93 Proc. Alkohol, 13,40 Proc. Essigsäure, und 19,86 Proc. Bernsteinsäure liefert; Milchsäure entsteht aus Xylose mittelst dieses Bacillus nicht, wohl aber, wie es scheint, mittelst Bac. mycoïdes (EMMERLING, B. 30, 1870), und nach HENNEBERG (C. 1901 b, 650) auch mittelst Pediococcus lactis acidi.

Auf die durch Bacterium xylinum hervorgerufene, und fast quantitativ verlaufende Vergährung zu l-Xylonsäure ist bereits oben hingewiesen worden.

Ueber die Rolle, die der Xylose als wichtiger Nährstoff für einige Stickstoff-assimilirende Bacterien zukommen soll, und über die Producte, die sie bei ihrer, hierbei relativ leicht verlaufenden Zersetzung und Assimilation liefert, ist Näheres bisher nicht bekannt (STOKLASA, Chz. 22, R. 313 und 316).

5. Die Verbindungen der Xylose.

Xylose-Nitrat. Nach dem Verfahren von WILL und LENZE (B. 31, 68) so behandelt, wie dies bei der l-Arabinose beschrieben wurde, ergiebt die l-Xylose ein Gemisch eines bei 0° festen, bei höherer Temperatur zähen und fadenziehenden Tetranitrates, mit einem nicht näher untersuchten, krystallisirten Körper vom Smp. 141°. Die directe Einwirkung von Salpeterschwefelsäure liefert neben dem Tetranitrat noch Xylosan-Dinitrat,

$$C_5H_6(NO_2)_2O_4,$$

das in kugeligen Aggregaten vom Smp. 75 bis 80° krystallisirt, sich in Alkohol löst, und mit dem weiter oben erwähnten Xylan-Dinitrate nicht identisch ist.

Xylose-Tetracetat, $C_5H_6(C_2H_3O)_4O_5$, erhielten STONE (Am. 15, 653) und BADER (Chz. 19, 55) durch anhaltendes Erhitzen von 3 g Xylose mit 21 ccm Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat auf 105°, oder durch dreistündiges Erhitzen im Einschlussrohre auf 140°; es bildet weisse, glänzende, sehr bittere Nadeln vom Smp. 124,5 bis 126°, ist unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Wasser, ziemlich löslich in warmem Weingeist, heissem Alkohol, Chloroform und Aether, zeigt in alkoholischer Lösung Linksdrehung $\alpha_D = -25{,}43°$ ohne Multirotation, und reducirt FEHLING'sche Lösung nur bei anhaltendem Kochen. Als Nebenproducte entstehen zuweilen, unter nicht näher bekannten Umständen, ein in Aether lösliches, intensiv nach Terpentinöl riechendes Oel, $C_{10}H_{16}$, und ein colophoniumähnliches Harz, das die Zusammensetzung des Xylan-Diacetates hat, aber nicht mit ihm identisch ist (BADER, a. a. O.).

Xylose-Benzoat. Beim Benzoyliren von Xylose erhielt STONE (a. a. O.) eine krystallisirte, geruch- und geschmacklose, bei 165 bis 166° schmelzende Substanz, anscheinend nicht einheitlicher Natur. Nicht besser charakterisirt ist ein von GOLDSCHMIDT beobachtetes Benzoylderivat (Z. ang. 1898, 792).

Methyl-Xyloside. Erwärmt man einen Theil fein gepulverter Xylose mit zehn Theilen reinen, trockenen Methylalkohols, der 0,25 Proc. gasförmige Salzsäure enthält, bis alles gelöst ist, erhitzt im Autoclaven 40 Stunden auf 100°, verdampft die mit Silbercarbonat neutralisirte und mit Thierkohle behandelte Lösung im Wasserbade zum dicken Syrup, löst diesen in einem Theile Essigester, und lässt 24 Stunden stehen, so krystallisiren

20 bis 25 Proc. β-Methyl-Xylosid, das man durch Lösen in 90 Theilen heissen Essigesters, und längeres Stehen dieser, auf $^2/_3$ ihres Volumens concentrirten Lösung reinigt. Das β-Methyl-Xylosid, $C_6H_{12}O_5$, bildet salmiakähnliche Nadeln, oder (aus heissem Alkohol gewonnen) charakteristische dreieckige Krystalle vom Smp. 155 bis 156°, schmeckt süss, ist in Wasser und heissem Alkohol leicht, in heissem Aceton schwieriger (in 20 Theilen), in Essigester schwer (in 100 Theilen) löslich, zeigt für $c = 9,1$ die Drehung $\alpha_D^{20} = -65,9$ und nach einer Stunde $-65,3°$, und wird durch Emulsin und Hefeninfusion nicht hydrolysirt.

α-Methyl-Xylosid krystallisirt beim Stehen der oben erwähnten essigätherischen Mutterlauge, und bildet, aus 30 Theilen heissen Essigesters umkrystallisirt, Büscheln langer Nadeln, oder Platten vom Smp. 91 bis 92°, die nach Reuter (C. 99 b, 179) doppeltbrechend, monoklin-hemiëdrisch, und vom Axenverhältnisse 1.2772 : 1 : 0,8019, $ac = 68° 13' 40''$ sind; es schmeckt süss, ist in Alkohol und Aceton recht leicht, in heissem Essigester ziemlich leicht (in 33 Theilen) und auch in Aether löslich, zeigt für $c = 9,3$ die Drehung $\alpha_D^{20} = +153,2°$, und wird von Emulsin und Hefeninfusion nicht verändert (Fischer, B. 28, 1157; Z. 45, 531).

Xylose-Aethyl- und -Amyl-Mercaptal erhielt Fischer (B. 27, 678) als zähe gelbliche Oele, und das Aethylen-, Trimethylen- und Benzyl-Mercaptal sind nach Lawrence ebenfalls unkrystallinisch (B. 29, 548; N. Z. 36, 135).

Xylose-Diformal oder Diformal-Methylen-Xylosid,

```
                 HC——O
                  | \   \
                  |  \   >CH2
                 CH   O /
                /  |
               /   |
              /  HC——O
C7H10O5, vermuthlich O<      |      >CH2, bildet nach Lobry
              \  HC——O
               \   |
                \  |
                 CH2
```

de Bruyn und van Ekenstein (R. 22, 159) weisse Krystalle vom Smp. 56°, ist unzersetzt sublimirbar, zeigt für $c = 2$ die Drehung $\alpha_D = +25,7°$ (in Methylalkohol), und gleicht im Uebrigen völlig der Arabinose-Verbindung.

Xylose-Chloral, $C_7H_9O_5Cl_3$, erhielt Hanriot (C. r. 120, 153) auf dem nämlichen Wege wie die l-Arabinose-Verbindung, jedoch nur in einer Modification. Es schmilzt bei 132°, löst

sich in etwa 100 Theilen Wassers von 14,6°, zeigt die Rotation $\alpha_D = -13,6°$, liefert ein in Wasser wenig lösliches Dibenzoat und ein schwierig krystallisirendes Acetat, und giebt mit Orcin und Salzsäure eine blaue Färbung. Auf den Organismus wirkt es nur langsam und schwach ein.

Xylose-Bromal ist der Chloral-Verbindung ausserordentlich ähnlich (HANRIOT, C. r. 122, 1127).

Xylose-Resorcin gleicht in jeder Hinsicht der Arabinose-Verbindung (FISCHER und JENNINGS, B. 27, 1359).

Xylose-Phloroglucin. Diese Verbindung entsteht nach COUNCLER (Chz. 18, 1617) gemäss der Gleichung $C_5H_{10}O_5 + C_6H_6O_3 = 2H_2O + C_{11}H_{12}O_6$, wenn man in eine gut gekühlte Lösung von 5 g Xylose in 30 ccm Wasser, der man 5,4 g reines fein gepulvertes Phloroglucin zugesetzt hat, unter Umrühren Salzsäuregas einleitet, bis fast alles gelöst ist, hierauf in einen Liter Alkohol von 98 bis 99 Proc. eingiesst, unter öfterem Umschütteln 12 Stunden stehen lässt, den abfiltrirten Niederschlag mit absolutem Alkohol auswäscht, verreibt und anrührt, und ihn schliesslich im Vacuum über Schwefelsäure trocknet. Der Körper bildet eine amorphe, gelbliche, pulverisirbare, im Sonnenlichte unbeständige Masse, zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei etwa 180°, löst sich nur wenig in Wasser und Alkohol, und wird in diesen Lösungen durch Alkalien geröthet, durch Säuren wieder gelblich gefärbt. Kocht man die wässerige Lösung mit 1 Vol. concentrirter Salzsäure auf, so nimmt sie die von TOLLENS (A. 260, 304) beschriebene, für die Pentosen charakteristische kirschrothe Färbung an, und zeigt auch das entsprechende Absorptionsspectrum; anscheinend entsteht hierbei ein erstes Anhydrid, $C_{11}H_{10}O_5$, als purpurrother, amorpher Niederschlag. Bei anhaltendem Kochen des Xylose-Phloroglucines mit Salzsäure im Wasserbade (sieben bis acht Stunden), bildet sich ein zweites Anhydrid, $C_{22}H_{18}O_9$ (d. i. $2C_{11}H_{12}O_6 - 3H_2O$), das vermuthlich mit dem, auch direct aus Furol und Phloroglucin erhältlichen Condensationsproducte identisch ist.

Xylamin, $CH_2OH.(CHOH)_3.CH_2(NH_2)$, stellte ROUX (C. r. 136, 1079) durch Reduction des Xylose-Oximes (s. unten) mittelst Natriumamalgam in der nämlichen Weise dar wie das Arabinamin. Es ist ein dicker, weisser, gleichzeitig süss und alkalisch schmeckender Syrup, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, und zeigt für $c = 5$ $\alpha_D = -8,5°$ ohne Multirotation. Das Salz $C_5H_{13}O_4N.JH$ krystallisirt in weissen Prismen vom Smp. 206°, ist leicht in

Wasser, schwer in Alkohol löslich, und besitzt ein Drehungsvermögen $\alpha_D = -12{,}50^0$.

Xylosimin, $C_5H_{11}NO_4$, bildet sich beim drei- bis viertägigen Stehen einer Lösung von Xylose in methylalkoholischem Ammoniak in schönen, grossen, bei 130⁰ unter Zersetzung schmelzenden Krystallnadeln, die sich aber unzersetzt trocknen lassen; die wässerige Lösung zeigt für $c = 10$ $\alpha_D = -18^0\ 3'$ und erleidet erst binnen 14 Tagen unter Drehungsabnahme allmähliche Zersetzung; die saure Lösung zerfällt schon nach wenigen Stunden in Ammoniaksalz und Xylose (LOBRY DE BRUYN und VAN LEENT, R. 14, 134; B. 28, 3082).

Xylose-Oxim erhält man aus Xylose und concentrirter alkoholischer Hydroxylaminlösung als zähflüssigen, in Wasser und starkem Alkohol sehr leicht löslichen Syrup (MAQUENNE, C. r. 130, 1402).

Xylose-Ureïde entstehen nach LOBRY DE BRUYN und SCHOORL (R. 19, 398; 22, 31) ebenso wie die der l-Arabinose und gleichen ihnen völlig; das gewöhnliche Ureïd zeigt Rechtsdrehung, deren Betrag etwa ein Drittel von dem der Rotation der Xylose ist.

Xylose-Thiosemicarbazon gleicht in jeder Hinsicht der Arabinoseverbindung (NEUBERG und NEIMANN, B. 35, 2056).

Xylose-Phenyl-Hydrazon beobachtete TANRET in Gestalt gelblicher, äusserst löslicher Krystalle (Bl. III, 27, 392).

Xylose-Methylphenyl-Hydrazon, $C_{12}H_{18}O_4N_2$, erhielt NEUBERG (B. 35, 959; Z. 52, 247), indem er eine Lösung von 1,5 g Xylose in wenig Wasser mit 1,5 g des Hydrazines und 20 ccm Alkohol stehen liess, und langsam im Wasserbade zum Syrup eindampfte; es krystallisirt aus Essigester in Sternen sehr langer weisser Plättchen vom Smp. 103 bis 105⁰, ist unlöslich in Benzol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und kaltem Essigester, und leicht löslich in Wasser, Weingeist und Methylalkohol, heissem Aceton und Essigester, Chloroform und Pyridin.

Xylose-Bromphenyl-Hydrazon, $C_{11}H_{15}BrN_2O_4$, bildet nach NAUMANN gelbliche Krystalle vom Smp. 128⁰, löst sich in Wasser, und zeigt für $c = 1$ $\alpha_D = -20^0\ 49'$.

Xylose-Benzylphenyl-Hydrazon, $C_{18}H_{22}N_2O_4$, gewannen RUFF und OLLENDORFF (B. 32, 3234) durch Mischen von Lösungen von 3 g Xylose in 5 ccm Wasser und 4 g des Hydrazines in 20 ccm absolutem Alkohol, schwaches Erwärmen, Zusetzen von Wasser bis zur schwachen Trübung, und kurzes Stehen, in weissen, seiden-

glänzenden Nadeln vom Smp. 99°; in Wasser ist es nur zu 0,01 Proc. löslich, leicht in Aether, sehr leicht in Alkohol, und zeigt in letzterer Lösung für $c = 0{,}5714$ $\alpha_D = -33°$.

Xylose-β-Naphthyl-Hydrazon bildet braune Nadeln vom Smp. 70°, und zeigt für $c = 0{,}5$ in absolutem Methylalkohol $\alpha_D = +18{,}6°$, in Eisessig $\alpha_D = +15{,}8°$; die Lösungen in 100 ccm Wasser und Alkohol von 96 Proc. enthalten bei 16° 0,32 bezw. 6,62 g (LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN, R. 15, 226). HILGER und ROTHENFUSSER (B. 35, 4444) gewannen diese Verbindung, indem sie Lösungen von je 1 g des Zuckers und des Hydrazines in möglichst wenig heissem Methylalkohol mischten, nach mehrstündigem Stehen mit etwas Methylalkohol und 1 bis 1,5 Vol. Amylalkohol versetzten, im Vacuum über Schwefelsäure verdunsteten, die abgesaugten und mit Aether gewaschenen Krystalle in wenig heissem Methylalkohol lösten, und wiederholt, wie angegeben, behandelten; die so dargestellte Substanz bildet weisse Krystalle vom Smp. 123 bis 124°, ist in Alkohol viel löslicher als die analogen Verbindungen der Arabinose, d-Glykose und Galaktose (in 100 ccm von 96 Proc. bei 15° 6,82 g), löst sich etwas in Essigester, und kaum in Aether, Chloroform und Benzol.

Xylose-Phenyl-Osazon, $C_{17}H_{20}N_4O_3$, entsteht beim Kochen von Xyloselösung mit Phenylhydrazin (KOCH; WHEELER und TOLLENS, B. 22, 1046; Z. 39, 863); es bildet lange, hellgelbe, seidenglänzende Nadeln oder goldgelbe Tafeln, die nach HÉBERT bei 152 bis 155°, nach BAUER bei 155°, nach STONE und TEST bei 158°, nach KOCH bei 160°, nach ALLEN und TOLLENS, sowie nach TOLLENS (Z. 41, 905) bei 161°, nach BAUER (L. V. 43, 191) bei 170° schmelzen, und in Wasser schwer, in Aether und Aceton leicht löslich sind. Das Osazon zeigt Linksdrehung $\alpha_D = -43{,}36°$, und diese ist beständig, und noch nach einer Woche unverändert vorhanden; die Linksdrehung einer vierprocentigen alkoholischen Lösung ist $-1{,}47°$, also noch sehr beträchtlich (FISCHER, B. 23, 385; STONE und LOTZ, B. 24, 1658). In 10 ccm Pyridin-Alkohol gelöst, zeigen 0,2 g im 100 mm-Rohre bei Natriumlicht die Drehung $-0°\ 15'$ (NEUBERG, B. 32, 3384). Nach dem Verfahren von FISCHER und ARMSTRONG (B. 35, 3141) behandelt, liefert das Osazon leicht Xylose-Oson. — Identisch mit dem Osazone der Xylose ist, wie FISCHER und BROMBERG (B. 29, 81) sowie FISCHER und RUFF (B. 33, 2142) erkannten, das der d-Lyxose (s. unten).

Xylose-p-Bromphenyl-Osazon, $C_{17}H_{18}Br_2N_4O_4$, krystallisirt nach NEUBERG (B. 32, 3384) in gelben Nadeln vom Smp. 208°,

gleicht der entsprechenden l-Arabinoseverbindung, löst sich aber nicht in Aceton, und zeigt, in Pyridin-Alkohol gelöst, kein merkliches Drehungsvermögen.

Xylose-p-Hydrazonobiphenyl gleicht völlig der Arabinoseverbindung (MÜLLER, B. 27, 3105).

Xylose-Cyanhydrin. Wie l-Arabinose, so liefert auch l-Xylose bei der Verbindung mit Blausäure zwei stereoisomere Cyanhydrine; das eine ist das Nitril der l-Gulonsäure (FISCHER, B. 23, 2628; Z. 40, 1025), das andere jenes der l-Idonsäure (FISCER, B. 27, 3194); diese Säuren werden bei Besprechung der l-Gulose und l-Idose näher beschrieben werden.

Baryum-Xylosat, $2\,C_5H_{10}O_5 \,.\, BaO$, entsteht, nach SULEIMAN (Chz. 24, R. 55), ebenso wie die analoge Verbindung der l-Arabinose, und ist ein weisser, mikrokrystallinischer, beim Trocknen beständiger Niederschlag. Ein Strontium-Xylosat ist ebenfalls darstellbar, während sich eine Calciumverbindung mittelst Alkohols nicht abscheiden lässt.

6. Nachweis und Bestimmung der Xylose.

a) Xylose allein qualitativ.

Die für die Pentosen charakteristischen Farbenreactionen kommen sämmtlich der Xylose ebenso wie der Arabinose zu, und gelten auch für die Xylose-liefernden Gruppen des Tannen- und Buchenholzes, der Biertreber, der Jutefasern und ähnlicher Stoffe. Die kirschrothe Färbung mit Phloroglucin und salpetersäurefreier Salzsäure von 1,19 specifischem Gewichte tritt erst beim Erhitzen bis fast zum Kochen mit voller Intensität hervor; die Absorptionsstreifen dieser, sowie der mit salzsaurem Orcin bereiteten Lösung fallen mit denen der Arabinose zusammen.

Mit ätherischem Bromwasserstoff zeigt nach FENTON und GOSTLING (S. 73, 556) Xylose, abweichend von anderen Aldopentosen, die sonst nur den Ketosen eigene intensive Rothfärbung der d-Fruktose (s. diese).

Zum Nachweise von Xylose im Harne ist nach JAKSCH (Z. f. Heilkunde 20, 195) allein die von TOLLENS ausgebildete „Absatzmethode“ mittelst Phloroglucins brauchbar; sie wird genau so ausgeführt, wie bei Beschreibung der l-Arabinose angegeben wurde, und ist weit sicherer und empfindlicher als z. B. die auf Reduction alkalischer Wismuth- oder Kupferlösung beruhende, die auch mindestens 1½ Minuten Kochzeit erfordert.

Als charakteristische, und für die Erkennung der l-Xylose werthvolle Derivate sind ferner noch zu bezeichnen: 1. die Formal-Verbindung; 2. das Doppelsalz von Cadmium-Xylonat und Bromcadmium (s. oben), das in mikroskopischen, stern- und wetzstein-förmig verwachsenen, beim Trocknen verwitternden Krystallen ausfällt, wenn man 0,2 g des Zuckers mit je 1 ccm Wasser, 0,5 g Cadmiumcarbonat, und sieben bis acht Tropfen Brom im Probirglase schwach erwärmt, nach acht- bis zwölfstündigem Stehen fast bis zur Trockne verdampft, in 4 bis 5 ccm Wasser löst, das Filtrat abermals fast bis zur Trockne verdampft, und unter Zusatz von 1 ccm Alkohol drei bis vier Stunden stehen lässt (Tollens und Widtsoe, B. 33, 132); 3. die Alkaloidsalze der l-Xylonsäure (Neuberg, B. 35, 1473); 4. das Osazon, das, in analoger Weise wie das l-Arabinosazon untersucht, in vierprocentiger essigsaurer Lösung, im 100 mm-Rohre etwa —1,3° Drehung zeigt (Fischer, B. 23, 385). Die Menge des Osazones, die sich nach der Vorschrift Maquenne's für 1 g Xylose abscheidet, beträgt 0,4 g (C. r. 112, 799).

b) Xylose allein quantitativ.

Quantitativ kann die Xylose mittelst Fehling'scher Lösung bestimmt werden; 25 ccm Zuckerlösung von 1 Proc., 0,75 Proc., 0,50 Proc., und 0,25 Proc., ergeben, mit 70 ccm der Kupferlösung vier Minuten gekocht, 1,864, 1,841, 1,900 und 1,959 mg metallisches Kupfer (Stone, B. 23, 3796). Das Reductionsvermögen fällt etwas mit steigender Concentration (Weiser und Zaitschek, Pf. 93, 98; L. V. 53, 219):

g Xylose	0,0112	0,0336	0,0561	0,0850	0,1009	0,1122	0,1700	0,2124
g red. Kupfer . . .	0,0321	0,0796	0,1238	0,1844	0,2161	0,2393	0,3462	0,4207
mg Kupfer entsprechend mg Xylose .	0,349	0,423	0,453	0,461	0,467	0,469	0,491	0,505.

Diese Bestimmungen sind nach dem, noch später zu besprechenden Verfahren von Pflüger (also bei 30 Minuten Kochzeit) ausgeführt.

Die Ermittelung der Xylose aus der Menge des Furols, das bei der Destillation mit Salzsäure entsteht, versuchten zuerst Tollens (B. 24, 694), sowie Günther und Tollens (B. 24, 3577). Arbeitet man nach Tollens und Flint (B. 25, 2912), so gelten auf Grund synthetischer Versuche von Tollens und Mann (Z. 44, 432) die Beziehungen: Menge Xylose = (Menge Hydrazon

× 0,9856), oder (Furol × 1,87); Menge „Pentosen“ = (Menge Hydrazon × 1,0095) + 0,0083, oder (Furol × 2,09); Menge Xylan = (Menge Hydrazon × 0,8681); Menge „Pentosan“ = (Menge Hydrazon × 0,9676).

Benutzt man das Phlorogucin-Verfahren, so hat man nach KRÜGER und TOLLENS (Z. ang. 1896, 40): Menge Xylose = (Furol — 0,0104) × 1,91; Menge Xylan = (Furol — 0,0104) × 1,68; Menge Pentose = (Furol — 0,0104) × 2,13; Menge Pentosan = (Furol — 0,0104) × 1,88; als Annährungswerthe genügen nach TOLLENS (Z. 46, 195) auch: Xylan = (Furol × 1,64); Pentosan = (Furol × 1,84). Nach den Tabellen KRÖBER's (C. 1901, 477) entsprechen z. B.: g Phloroglucid

0,030	0,050	0,100	0,150	0,200	0,250	0,300	
0,0324	0,0505	0,0964	0,1419	0,1874	0,2330	0,2784	g Xylose
0,0285	0,0446	0,0848	0,1249	0,1649	0,2050	0,2450	g Xylan

c) Xylose neben Arabinose.

Xylose neben Arabinose lässt sich mittelst der Formalverbindung oder des oben erwähnten Cadmium-Doppelsalzes erkennen, ferner mittelst ihres Osazones, das in eisessigsaurer Lösung deutlich linksdrehend ist, während jenes der l-Arabinose keine wahrnehmbare Rotation zeigt.

Arabinose neben Xylose ist mittelst p-Bromphenyl-Hydrazines nachweisbar, mit dem, unter den oben beschriebenen Umständen, nur die erstere ein unlösliches Hydrazon liefert (FISCHER, B. 27, 2491).

Zur Trennung beider Zucker löst man eine, durch Titration annähernd bestimmte Menge des Gemisches in acht Theilen Alkohol von 75 Proc., fügt Benzylphenyl-Hydrazin zu, saugt nach 12 Stunden die ausgefallene Verbindung der l-Arabinose ab, und zerlegt sie mittelst Formaldehyd; aus der Mutterlauge kann man die Verbindung der l-Xylose mit Wasser fällen, oder auch den Alkohol verdampfen, und den Rückstand direct mit Formaldehyd behandeln (RUFF und OLLENDORFF, B. 32, 3234).

Nach NEUBERG und WOHLGEMUTH (H. 35, 31) gelingt die Abscheidung der Arabinose besonders leicht, auch wenn sie neben sehr viel mehr Xylose vorhanden ist, oder wenn noch Hexosen, Glykuronsäure-Verbindungen u. dergl. vorliegen, mittelst Diphenyl-Hydrazin (s. bei l-Arabinose).

HILGER und ROTHENFUSSER (B. 35, 4444) empfehlen, zu einer

möglichst concentrirten wässerigen Lösung des Zuckergemisches (ein Theil) eine Lösung von β-Naphtyl-Hydrazin (ein Theil) in 96 procentigem Alkohol zu setzen, und die Mischung unter öfterem Umschütteln einige Tage in einer Stöpselflasche stehen zu lassen, wobei die weniger lösliche Verbindung der Arabinose (Smp. 176°) fast vollständig auskrystallisirt; lässt man das Filtrat im Vacuum über Schwefelsäure bis zur völligen Trockne verdampfen, und nimmt mit heissem Chloroform (allenfalls nebst wenig Alkohol) auf, so krystallisirt nunmehr die Xylose-Verbindung (Smp. 124°).

Der Umstand, dass das p-Bromphenyl-Osazon der Arabinose in Aether löslich ist, das der Xylose aber nicht, bietet ebenfalls einen Weg zur Trennung der Zucker (NEUBERG, B. 32, 3384).

E. Die Rechts-Xylose (d-Xylose).

Ebenso wie die Oxydation des l-Gulonsäure-Laktones mit Hydroperoxyd und basischem Ferriacetat zur l-Xylose, so führt die des d-Gulonsäure-Laktones (s. dieses) zur isomeren d-Xylose, $C_5H_{10}O_5$ (FISCHER und RUFF, B. 33, 2145). Sie krystallisirt aus dem Syrupe unmittelbar in weissen Nadeln, die bei 141,5° sintern und bei 143° schmelzen, besitzt die constante Drehung $\alpha_D^{20} = -18,6^0$, und liefert bei der Oxydation mit Brom d-Xylonsäure, deren Cadmiumdoppelsalz $(C_5H_9O_6)_2.Cd + CdBr_2 + 2H_2O$ völlig der isomeren l-Verbindung gleicht.

F. Die inactive Xylose (i-Xylose).

Die d-l-Xylose scheidet sich aus einer Lösung gleicher Theile d- und l-Xylose in der gerade ausreichenden Menge heissen 96 procentigen Alkohols in kleinen farblosen Prismen vom Smp. 129 bis 131° aus (FISCHER und RUFF, B. 33, 2145). Ihr Osazon ist identisch mit jenem i-Xylose-Phenyl-Osazone, das FISCHER schon früher (B. 27, 2487) aus dem inactiven, vermuthlich Xylo-Ketose enthaltenden Syrupe gewann, der bei der Oxydation des i-Xylites (Reductionsproductes von l-Xylose) mit Brom entsteht: man behandelt eine Lösung von 5 g i-Xylit und 12 g krystallisirter Soda in 40 g Wasser bei 10° C. mit 5 g Brom, lässt, nach starkem Schütteln, einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen, übersättigt mit Schwefelsäure, reducirt das Brom mit schwefliger Säure, macht mit Natron schwach alkalisch, neu-

tralisirt mit Essigsäure, und erwärmt mit 5 g Phenylhydrazin und 5 g Essigsäure von 50 Proc. im Wasserbade; nach fünf bis zehn Minuten scheiden sich Krystalle ab, die man heiss filtrirt, mit Wasser, Alkohol und Aether wäscht, und in 100 Theilen siedenden Alkohols löst, worauf man die Lösung mit einem Volumen Wasser versetzt, und sie langsam erkalten lässt. Das reine i-Xylosazon, $C_{17}H_{20}N_4O_3$, krystallisirt in sehr feinen gelben Nadeln, die, rasch erhitzt, bei 210 bis 215° unter Zersetzung schmelzen, und sich kaum in heissem Wasser und Aether, schwer in siedendem, absolutem Alkohol lösen (in 100 Theilen); eine erkaltete Lösung von 0,1 g dieses Osazones in 12 ccm heissem Eisessig zeigt bei sofortiger Untersuchung keine Drehung.

G. Die Rechts-Lyxose (d-Lyxose).

Entstehung und Darstellung. Die d-Lyxose wurde zuerst von FISCHER und BROMBERG (B. 29, 81) durch Reduction des d-Lyxonsäure-Laktones (s. unten) mit Natriumamalgam erhalten, sodann von WOHL und LIST (B. 30, 3105) durch Abbau des Pentacetates des d-Galaktonsäure-Nitriles (s. dieses) nach dem WOHL'schen Verfahren, und endlich von RUFF und OLLENDORFF (B. 32, 552 und 33, 1798) durch Oxydation des Calciumsalzes der d-Galaktonsäure; das beste und kürzeste dieser Verfahren ist jedenfalls das letztgenannte.

Man schlämmt 50 g d-galaktonsaures Cadmium mit einem Liter Wasser auf, zerlegt die heisse Lösung durch Schwefelwasserstoff, kocht mit Calciumcarbonat, setzt soviel Hydroperoxyd zu, dass auf 1 Mol. der Säure (nicht des Salzes) $1^1/_2$ Atome Sauerstoff vorhanden sind, und fügt 10 g basisches Ferriacetat bei; nach einigen Stunden, wenn die Kohlensäure-Entwickelung aufhört, concentrirt man im Vacuum bei 40°, knetet den Syrup so oft mit je 300 ccm absoluten Alkohols aus, bis er pulverig wird, verdampft die alkoholische Lösung im Vacuum, schüttelt den in 400 ccm warmem absolutem Alkohol gelösten Syrup mit 150 ccm Aether, concentrirt die von den gefällten Calciumsalzen abfiltrirte Lösung auf 75 ccm, impft mit einigen Splittern des Zuckers (dargestellt aus dem Benzylphenyl-Hydrazon, s. unten), lässt drei bis vier Tage über Schwefelsäure stehen, und krystallisirt aus absolutem Alkohol um.

Eigenschaften. Die d-Lyxose, $C_5H_{10}O_5$, bildet nach RUFF und OLLENDORFF (B. 33, 1798) grosse, farblose, schwach doppelt-

brechende Krystalle, die bei 99° sintern, bei 101° schmelzen, und nach SACHS (Kryst. 34, 158) dem monoklinen Systeme angehören: $a:b:c = 1{,}6076:1:1{,}8277$, $\beta = 117^\circ\,50'$. Ihre Moleculargrösse ist $C_5H_{10}O_5$, ihre Constitution $COH.(CHOH)_3.CH_2OH$; die Configuration, die jener der d-Galaktose und d-Arabinose nahe steht, wird durch folgendes Bild wiedergegeben:

```
     COH
      |
  H—C—OH            COH              COH
      |               |                |
 HO—C—H          HO—C—H           HO—C—H
      |               |                |
 HO—C—H          HO—C—H            H—C—OH
      |               |                |
  H—C—OH           H—C—OH           H—C—OH
      |               |                |
     CH2OH           CH2OH            CH2OH
  d-Galaktose       d-Lyxose        d-Arabinose.
```

Die d-Lyxose schmeckt sehr süss, ist stark hygroskopisch, löst sich sehr leicht in Wasser und in 38 Theilen absoluten Alkohols bei 17°, und zeigt für $c = 8{,}025$ in frisch bereiteter wässeriger Lösung (vier Minuten nach der Herstellung) $\alpha_D = -3{,}1^\circ$, und nach 24 Stunden constant $\alpha_D = -13{,}9^\circ$.

Die Reduction der d-Lyxose ergiebt einen Pentit, den BERTRAND (Bl. III, 15, 592) d-Lyxit benannte, von dem jedoch MAQUENNE alsbald erkannte, dass er identisch mit d-Arabit sei, wie dies auch die vorstehenden Configurationsformeln ohne Weiteres ersehen lassen.

Durch Oxydation der d-Lyxose entsteht die d-Lyxonsäure, die aber FISCHER und BROMBERG (a. a. O.) zuerst durch theilweise Umlagerung der stereoisomeren l-Xylonsäure beim mehrstündigen Erhitzen mit vier Theilen Pyridin auf 135° erhielten; die Ausbeute hierbei beträgt 35 bis 40 Proc. d-Xylonsäure, neben der sich einige Procente Brenzschleimsäure und viele andere Nebenproducte bilden, so dass die Abscheidung und Reinigung schwierig und umständlich ist. Glatter und bequemer verläuft die Darstellung gemäss WOHL und LIST (a. a. O.), wenn man Lyxose-Syrup nach dem Verfahren von ALLEN und TOLLENS (A. 260, 306) mittelst Brom oxydirt, die entsprechende Säure durch zweifach-basisches Bleiacetat genau ausfällt, das Bleisalz zerlegt, und das Filtrat vorsichtig concentrirt.

Die freie d-Lyxonsäure, $C_5H_{10}O_6$, ist nur in Gestalt eines

sauren Syrupes bekannt, der bei weiterem Eindicken das Lakton krystallisiren lässt (s. unten); beim anhaltenden Erhitzen mit Pyridin auf 135° erfolgt theilweise Umlagerung zu l-Xylonsäure. Von den Salzen sind, nach FISCHER und BROMBERG (a. a. O.) und nach BERTRAND (Bl. III, 15, 592), das Cadmium-, Zink- und Bleisalz unkrystallinisch; letzteres wird aus der wässerigen Lösung durch zweifach-basisches Bleiacetat ausgefällt, löst sich aber leicht in einem Ueberschusse des Fällungsmittels, was zu beachten ist; das Cadmiumsalz liefert keine Doppelverbindung mit Bromcadmium. Krystallisirt gewinnbar sind das Baryum-, Strontium-, Chinin-, Strychnin- und Brucin-Salz; dieses bildet mikroskopische, farblose Prismen und Platten vom Smp. 172 bis 174°, und löst sich leicht in Wasser, sowie in 40 Theilen heissen Alkohols. Das Hydrazid, $C_5H_9O_5 . N_2H_2 . C_6H_5$, entsteht sehr leicht schon beim Erwärmen auf dem Wasserbade, und krystallisirt aus Wasser, und nach WOHL und LIST (B. 30, 3105) auch aus Weingeist, mit 2 Mol. Krystallwasser, die bei 110° entweichen (BERTRAND; FISCHER und BROMBERG, B. 29, 2068); es schmilzt wasserhaltig bei 142°, wasserfrei nach BERTRAND bei 149°, nach FISCHER und BROMBERG (B. 29, 81) sowie nach WOHL und LIST bei 162 bis 164°, bildet farblose, kugelig verwachsene Speere, und ist leicht löslich in Wasser, ziemlich löslich in heissem Alkohol, und wenig löslich in kaltem.

Das d-Lyxonsäure-Lakton, $C_5H_8O_5$, krystallisirt in grossen weissen Prismen oder Nadeln vom Smp. 113 bis 114°, löst sich leicht in Wasser, wenig in kaltem und ziemlich in heissem Alkohol, schwer in heissem Essigester (200 Theile), gar nicht in Aether, und zeigt für $c = 9{,}783$ $\alpha_D^{20} = +82{,}4°$; bei längerem Stehen der wässerigen Lösung tritt theilweiser Uebergang in die Säure ein. Die Reduction des Laktones zu d-Lyxose mittelst Natriumamalgames erfolgt in ganz schwach saurer Lösung ziemlich vollständig, aber nur sehr langsam.

Gegen Oxydationsmittel verhält sich d-Lyxose ebenso wie die anderen Pentosen, und reducirt daher alkalische Kupferlösung kräftig.

Beim Destilliren mit verdünnten Säuren entsteht Furol in grosser Menge.

In Berührung mit verdünnten Alkalien wird die d-Lyxose theilweise umgelagert, wobei eine Keto-Pentose und l-Xylose zu entstehen scheinen (s. bei dieser).

Der Gährung ist die d-Lyxose unfähig (RUFF und OLLENDORFF, B. 33, 1798).

Methyl-Lyxosid versuchten RUFF und OLLENDORFF vergeblich abzuscheiden.

Lyxose-Amylmercaptal entsteht in zwei Modificationen, deren eine syrupös, die andere krystallinisch ist, aber zufolge ihrer grossen Löslichkeit nicht umkrystallisirt werden kann.

Lyxose-Diacetamid, $C_9H_{18}N_2O_6$, gewannen WOHL und LIST (a. a. O.) aus dem Pentacetate des d-Galaktonsäure-Nitriles mittelst ammoniakalischen Silberoxydes; es krystallisirt aus Weingeist in langen, schwach verfilzten Nadeln vom Smp. 222 bis 226°, ist der analogen d-Arabinose-Verbindung sehr ähnlich, und liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure die freie d-Lyxose.

Lyxose-Ureïd erhielt SCHOORL (R. 22, 31) als nicht krystallisirte Masse, deren Linksdrehung etwa ein Viertel grösser ist, als die der Lyxose selbst.

Lyxose-Phenyl-Hydrazon beobachteten FISCHER und BROMBERG, vermochten es jedoch in Folge der grossen Löslichkeit in Wasser und Alkohol nicht zu isoliren.

Lyxose-Benzylphenyl-Hydrazon, $C_{18}H_{22}N_2O_4$, krystallisirt nach RUFF und OLLENDORFF beim Concentriren einer alkoholischen Lösung der Componenten im Vacuum, und schiesst aus Weingeist von 30 Proc. in feinen Nadeln vom Smp. 116° an, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten, das bei 60° entweicht; aus Benzollösung wird 1 Mol. Krystallbenzol aufgenommen, aus absolutem Alkohol scheiden sich aber harte, wasserfreie Prismen vom Smp. 128° ab; die absolut alkoholische Lösung zeigt für $p = 4{,}893$ $\alpha_D^{20} = +26{,}39°$. Durch Formaldehyd wird das Hydrazon leicht und glatt gespalten, und man kann sich so leicht d-Lyxose in krystallisirtem Zustande verschaffen.

Lyxose-Phenyl-Osazon ist, wie bereits FISCHER und BROMBERG erkannten, identisch mit l-Xylosazon, da sich die d-Lyxose zur l-Xylose ganz ebenso verhält wie, älteren Erfahrungen gemäss, die d-Mannose zur d-Glykose (s. unten).

Lyxose-Cyanhydrin. Durch Anlagerung von Blausäure an d-Lyxose entstehen die Nitrile der d-Galaktonsäure und d-Talonsäure (s. diese), ersteres jedoch in weit überwiegender Menge (FISCHER und BROMBERG a. a. O.; FISCHER und RUFF, B. 33, 2142); die wichtigen Beziehungen der Lyxose zu den Zuckern der Dulcit-Reihe treten hierdurch bedeutsam hervor.

Zur Erkennung der d-Lyxose sind die Reactionen mit α-Naphtol, Orcin und Phloroglucin brauchbar (NEUBERG, H. 31, 564); die Bestimmung kann mittelst FEHLING'scher Lösung erfolgen, aus der, bei Einhaltung der ALLIHN'schen Vorschrift (s. bei d-Glykose), 1 mg Lyxose 1,739 mg Kupfer reducirt (RUFF und OLLENDORFF a. a. O.).

H. Die Links-Ribose (l-Ribose).

Die l-Ribose, $C_5H_{10}O_5$, ist zuerst durch Reduction des Laktones der l-Ribonsäure (s. unten) erhalten worden (FISCHER und PILOTY, B. 24, 4214), entsteht aber, wie bei der l-Arabinose erwähnt, auch als Umwandlungsproduct dieser Zuckerart unter dem Einflusse verdünnter Alkalien; da diese Reaction eine umkehrbare ist, geht, wie in allen analogen Fällen, l-Ribose theilweise auch wieder in l-Arabinose über. Man kennt die l-Ribose bisher nur in Gestalt eines farblosen Syrupes, der, mit Schwefelsäure gekocht, viel Furol liefert.

Die Reduction der l-Ribose, bezw. des l-Ribonsäure-Laktones, führt zum entsprechenden fünfwerthigen Alkohole, dem l-Ribit oder l-Adonit, $C_5H_{12}O_5$; dieser Körper, dessen Vorkommen im Safte von Adonis vernalis 1888 PODWYSSOTZKI bemerkte (A. ph. 1889, 141) und den MERCK (C. 93, 344) zu 4 Proc. aus diesem Safte gewann, wurde von FISCHER (B. 26, 633) als Pentit, und als Derivat der Ribose erkannt. Von den vier theoretisch möglichen Pentiten, nämlich:

CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH
H—C—OH	HO—C—H	H—C—OH	H—C—OH
HO—C—H	H—C—OH	HO—C—H	H—C—OH
HO—C—H	H—C—OH	H—C—OH	H—C—OH
CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH

ist also der erste optisch-activer l-Arabit aus l-Arabinose, der zweite optisch-activer d-Arabit aus d-Arabinose, der dritte optisch-inactiver Xylit aus l-Xylose, der vierte demnach l-Adonit aus l-Ribose.

Der Adonit ist dem l-Arabite sehr ähnlich und krystallisirt aus Wasser in grossen, klaren Prismen, aus Alkohol in kurzen, weissen Nadeln, die bei 99° sintern, und bei 102° schmelzen; bei

140° siedet er unter Zersetzung, wobei Wasser, und ein gelbes, saures, in Wasser und Alkohol leicht lösliches Oel vom Siedepunkte 280 bis 290° entweichen. Adonit löst sich leicht in Wasser und heissem Alkohol, nicht aber in Aether, schmeckt süss mit dumpfem Nachgeschmack, ist neutral, wirkt nicht reducirend, und besitzt kein Drehungsvermögen, auch nicht bei Zusatz von Borax (durch den l-Arabit links drehend wird). Er löst sich klar in concentrirter Schwefelsäure, wird von Alkalien nicht gebräunt, und giebt bei der Oxydation mit Brom in alkalischer Lösung i-Ribose und auch eine isomere Ketose (?), die allerdings nur in Form ihres Osazones (s. weiter unten) nachgewiesen sind. Durch den Typhus-Bacillus wird Adonit nach PROSKAUER (C. 97, 329) ohne Säurebildung vergohren.

Beim anhaltenden Schütteln von Adonit (einem Theil) mit Benzaldehyd (zwei Theilen) und 50 procentiger Schwefelsäure (drei Theilen) erhält man fast quantitativ Dibenzal-Adonit, $C_5H_8(CH.C_6H_5)_2O_5$; dieser bildet schöne Krystalle vom Smp. 165°, löst sich fast gar nicht in kaltem Wasser, etwas in heissem, und ziemlich in heissem Alkohol, und giebt, 30 Minuten mit fünf Theilen Schwefelsäure von fünf Procent rückfliessend gekocht, fast quantitativ Adonit zurück. Nach LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN (R. 18, 151) enthalten 10 ccm der bei 16 bis 18° gesättigten Lösung in Aceton, Chloroform und Alkohol je 64, 136 und 14 mg dieser Verbindung.

Ein Diformal des Adonites, $C_5H_7O_4(CH_2)_2.OH$, erhielten SCHULZ und TOLLENS (B. 27, 1893) durch zweistündiges Erwärmen von einem Theile Adonit, einem Theile 40 procentiger Formaldehydlösung, und einem Theile concentrirter Salzsäure im Wasserbade, und mehrtägiges Stehen. Es bildet Krystalle vom Smp. 145°, ist im Vacuum sublimirbar, löst sich wenig in Wasser, Alkohol, Chloroform und Aether, und liefert ein krystallisirtes Benzoat, $C_5H_7O_4(CH_2)_2O.C_7H_5O_4$, vom Smp. 104°. Beim Erwärmen mit je einem Volum Wasser und Salzsäure vom specifischen Gewichte 1,19, nebst Phloroglucin, giebt auch diese Verbindung einen Niederschlag gelbrother dichter Flocken, der den Nachweis und die Bestimmung der Methylengruppen ermöglicht (WEBER und TOLLENS, B. 30, 2510). Betreffs der Anzahl dieser Gruppen, die von den verschiedenen Alkoholen, Laktonen, und Säuren aufgenommen werden, haben SCHULZ und TOLLENS (A. 289, 20), sowie WEBER und TOLLENS (a. a. O.) allgemeine Regeln aufzustellen versucht.

Diaceton-Adonit, $C_5H_8O_5(C_3H_6)_2$, wird nach SPEIER (B. 28, 2532) ebenso dargestellt wie die isomere Verbindung des l-Arabites, der sie sehr ähnlich ist; sie bildet einen farblosen bitteren Syrup, der unter 17 mm Druck bei 150 bis 155° siedet, und zerfällt beim Kochen mit Wasser.

Durch Oxydation der l-Ribose erhält man jedenfalls die l-Ribonsäure, $C_5H_{10}O_6$, die jedoch zuerst FISCHER und PILOTY (a. a. O.) durch Erhitzen der stereoisomeren l-Arabonsäure mit Pyridin oder Chinolin gewannen, wobei die l-Arabonsäure

```
     COOH                                       COOH
      |                                          |
  H—C—OH                                    HO—C—H
      |                                          |
 HO—C—H   , sich umlagert zu l-Ribonsäure  HO—C—H
      |                                          |
 HO—C—H                                     HO—C—H
      |                                          |
     CH2OH                                      CH2OH
```

Zur Darstellung der letzteren erhitzt man 6 kg zehnprocentiger wässeriger Lösung, enthaltend 600 g aus ihrem Calciumsalze durch genaue Zerlegung mit Oxalsäure in Freiheit gesetzter l-Arabonsäure, nebst 500 g Pyridin, drei Stunden auf dem Oelbade in einem kupfernen Druckkessel auf 130°, vertreibt hierauf das Pyridin durch Kochen mit einer concentrirten Lösung von 650 g reinen, krystallisirten Barythydrates, entfernt den Baryt, indem man mit einem geringen Ueberschusse von Schwefelsäure, und sodann mit 60 g reinen, geschlämmten Bleicarbonates behandelt, filtrirt heiss, entbleit mit Schwefelwasserstoff, kocht dessen Reste weg, lässt die Lösung mit überschüssigem Calciumcarbonate sieden, bis Neutralität eintritt (etwa $^1/_2$ Stunde), entfärbt mit Knochenkohle, und concentrirt das Filtrat zum dünnen Syrupe; nach zwölf Stunden filtrirt man das krystallisirte arabonsaure Calcium (ca. 400 g) ab, wäscht mit etwas kaltem Wasser nach, fällt in der Mutterlauge den Kalk genau mit Oxalsäure, kocht das Filtrat etwa $^1/_2$ Stunde mit überschüssigem Cadmiumcarbonate oder besser Cadmiumhydroxyde bis zum Eintritte nur mehr ganz schwach saurer Reaction, behandelt mit Knochenkohle, filtrirt heiss, concentrirt, und lässt einige Tage stehen. Man erhält nun blumenkohlartige Massen von ribonsaurem Cadmium (ca. 115 g), die man aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt. Löst man das Salz in Wasser, zerlegt es durch Schwefelwasserstoff, und dickt das Filtrat ein, so krystallisirt nicht die freie Ribonsäure, sondern deren

Lakton, das man rein erhält, indem man es in 30 Theilen siedenden Essigesters löst, und das Filtrat auf etwa 1/3 seines Volumens concentrirt und erkalten lässt.

Die freie l-Ribonsäure ist sehr unbeständig, und konnte bisher nicht isolirt werden. Das Calcium- und Baryumsalz entstehen durch Kochen der Lösung des Laktones mit Calcium- oder Baryumcarbonat, das Bleisalz auch durch Fällen mit Bleiessig; sie sind sämmtlich, insbesondere aber das Calciumsalz, gummös und schon in kaltem Wasser sehr löslich, wodurch sie sich von den Salzen der l-Arabonsäure scharf unterscheiden. Ein basisches unlösliches Salz fällt auf Zusatz zweifach-basischen Bleiacetates aus. Das Cadmiumsalz, $(C_5H_9O_6)_2 . Cd$, bildet sich am besten beim Kochen der wässerigen Lösung des Laktones mit Cadmiumhydroxyd, und krystallisirt beim Erkalten rasch in feinen Nadeln; es ist in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser leicht löslich, und zeigt $\alpha_D^{20} = +0{,}6^0$. Das Mercurisalz scheidet sich aus der heissen wässerigen Lösung, die bei anhaltendem Kochen des Laktones mit Quecksilberoxyd entsteht, zunächst als Gallerte aus, die aber allmählich zum Theil in feinen Nadeln krystallisirt. Das Phenylhydrazid der l-Ribonsäure, $C_{11}H_{16}N_2O_5$, gewinnt man durch einstündiges Kochen von 1 g Lakton mit 1 g Phenylhydrazin und 1 g Wasser; es bildet Warzen farbloser Nadeln, die bei 162 bis 164° schmelzen, und sich bei 180° unter Gasentwickelung zersetzen, und löst sich in heissem, absolutem Alkohol, sowie leicht in kaltem Wasser.

Das l-Ribonsäure-Lakton, $C_5H_8O_5$, krystallisirt in langen farblosen Prismen, schmilzt bei 72 bis 76° und erstarrt krystallinisch, löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aceton, ziemlich leicht in heissem Essigester, wenig in Aether, reagirt neutral, wirkt nicht reducirend, und zeigt in wässeriger Lösung für $c = 9{,}340$ $\alpha_D^{20} = 18{,}0^0$ (nach zwölf Stunden constant). Erwärmt man 2 g des Laktones mit 10 g Wasser und 1,5 g Pyridin im Oelbade drei Stunden auf 130 bis 135°, so geht es zu etwa 32 Proc. wieder in das stereoisomere l-Arabonsäurelakton über. Durch Oxydation von Ribonsäurelakton mit Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewichte nach Kiliani's Methode erhält man eine weitere, optisch-inactive Ribo-Trioxyglutarsäure, $C_5H_8O_7$, die aber als solche nicht isolirbar ist, da sie eine derartige Neigung zur Wasserabspaltung hat, dass sie schon beim Verdunsten ihrer wässerigen Lösung im Vacuum vollkommen in ihr Lakton $C_5H_6O_6$ übergeht; ihre Salze krystallisiren nur sehr langsam und schwierig, das

Kaliumsalz z. B. erst nach vielen Wochen. Zerlegt man das Calciumsalz mit Oxalsäure und concentrirt das Filtrat, so erhält man gleichfalls ausschliesslich das Lakton $C_5H_6O_6$; es krystallisirt aus heissem Essigester in harten Warzen weisser Nadeln, die bei 170° unter Gasentwickelung schmelzen, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in Aceton und heissem Essigester, nicht aber in Aether, ist optisch-inactiv, wirkt nicht reducirend, reagirt sauer, verhält sich beim Titriren mit Alkali als Laktonsäure, und giebt bei der Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor normale Glutarsäure. Von den vier theoretisch möglichen Trioxyglutarsäuren, nämlich

```
     COOH          COOH           COOH        COOH
      |             |              |           |
  H—C—OH       HO—C—H         H—C—OH      H—C—OH
      |             |              |           |
 HO—C—H         H—C—OH       HO—C—H       H—C—OH
      |             |              |           |
 HO—C—H         H—C—OH        H—C—OH      H—C—OH
      |             |              |           |
     COOH          COOH           COOH        COOH
```

erhält man demnach die erste (optisch-active) aus l-Arabinose, die zweite (optisch-active) aus d-Arabinose, die dritte (optisch-inactive) aus l-Xylose, und die vierte (optisch-inactive) aus l-Ribose.

Die Reduction des l-Ribonsäurelaktones führt zur l-Ribose, $C_5H_8O_5 + H_2 = C_5H_{10}O_5$. Man behandelt die zehnprocentige Lösung des Laktones in der Kälte und unter Erhaltung schwach saurer Reaction mit zehn Theilen 2,5 procentigen Natriumamalgames, macht mit Natron alkalisch, filtrirt vom Quecksilber ab, neutralisirt in der Kälte genau mit Schwefelsäure, erwärmt, versetzt mit sechs Theilen heissen, absoluten Alkohols, und concentrirt das Filtrat; zwecks weiterer Reinigung, die schwierig verläuft, fällt man aus der kalten, verdünnten, wässerigen Lösung des Syrupes die Reste organischer Säuren mittelst kalter Bleiessiglösung von 20 Proc. aus, versetzt das Filtrat mit überschüssigem Bleiessig und ziemlich concentrirter Barythydratlösung, filtrirt den Niederschlag, der fast allen Zucker enthält, ab, wäscht ihn mit kaltem Wasser, zerlegt ihn genau mit kalter, sehr verdünnter Schwefelsäure, entfernt deren Ueberschuss vorsichtig mittelst Barytwassers, und concentrirt das Filtrat. Es hinterbleibt dann, wie bereits erwähnt, l-Ribose als farbloser Syrup, dessen Krystallisation bisher nicht gelang.

Ribose-Phenyl-Hydrazon scheidet sich aus einem, nach zwölfstündigem Stehen mit Aether versetzten Gemenge von einem Theile Ribosesyrup, einem Theile Phenylhydrazin, und sehr wenig absolutem Alkohol, als bald erstarrender Syrup aus; aus heissem, absolutem Alkohol, der es jedoch nur schwierig aufnimmt, erhält man es in farblosen Krystallen, die bei 154 bis 155° unter Zersetzung schmelzen, und sich leicht in Wasser lösen.

Ribose-Bromphenyl-Hydrazon, $C_{11}H_{15}O_4N_2Br$, gewinnt man auf die nämliche Weise; aus heissem, absolutem Alkohol scheidet es sich in farblosen, in Wasser leicht löslichen Krystallen ab, die bei 164 bis 165° unter Zersetzung schmelzen (Fischer und Piloty, B. 24, 4214).

Das Ribose-Phenyl-Osazon ist nach Fischer und Piloty identisch mit dem Osazone der stereoisomeren l-Arabinose. Das Osazon der durch Oxydation des Adonites mit Bromwasser gewonnenen Zuckerart (einer inactiven Ketose?) ist dagegen nach Fischer (B. 26, 633) identisch mit dem i-Arabinosazon (s. dieses).

I. Die Rechts-Ribose (d-Ribose).

Diese Pentose soll nach Neuberg (B. 35, 4009) in nahen Beziehungen zur Chitose stehen (s. diese), und aus deren Oxim beim Abbaue nach Wohl's Methode hervorgehen; es ist jedoch noch nicht mit Sicherheit gelungen, sie zu fassen oder gar rein darzustellen.

K. Die inactive Ribose (i-Ribose).

Auf die Entstehung dieses Zuckers durch Umlagerung von i-Arabinose mit verdünnten Alkalien, und durch Oxydation des Adonites wurde bei der vorstehenden Beschreibung der l-Ribose schon hingewiesen.

L. Pentosen unbekannter Natur und Constitution.

1. Die Cerasinose. Nach Martin entsteht diese Zuckerart, wenn man einen Theil Kirschgummi mit $^1/_{10}$ Theil concentrirter Schwefelsäure und vier Theilen Wasser kocht, bis eine Probe keine Fällung mehr mit Alkohol giebt, das mit Baryumcarbonat neutralisirte Filtrat zum Syrup eindickt, die Reste Gummi mit Alkohol von 90 Proc. ausfällt, und die über Thierkohle filtrirte Lösung mit absolutem Alkohol versetzt, bis eine Trübung entsteht.

Die aus Alkohol von 90 Proc. umkrystallisirte Cerasinose bildet Drusen leicht zerbrechlicher Krystalle, die äusserst hygroskopisch sind, und sich bei 100° unter Erweichung und Bräunung zersetzen; die Drehung beträgt $\alpha_D = +89{,}09°$, und 100 Theile Cerasinose reduciren 199,88 Theile Kupferoxyd. Beim Kochen mit verdünnten Säuren soll die Cerasinose sofort, beim längeren Aufbewahren (1 bis $1^1/_2$ Jahre) allmählich in l-Arabinose übergehen; falls dies zutrifft, kann sie jedenfalls nicht die ihr von MARTIN zugeschriebene Formel $C_6H_{12}O_6$ haben, sondern muss, wie schon TOLLENS annahm, eine Pentaglykose $C_5H_{10}O_5$ sein. Es ist jedoch immerhin noch unsicher, ob die Cerasinose überhaupt als gut charakterisirte und selbständige Zuckerart anzusehen sei, auch ist ihre Einheitlichkeit insoferne zweifelhaft, als GARROS (Chz. 15, R. 250) durch Oxydation des Zuckers aus Kirschgummi Schleimsäure erhielt, und sie daher als der d-Galaktose nahestehend betrachtete. Der von ihm dargestellte Zucker war krystallisirt, reducirte FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung, bräunte sich mit Alkali, und gab ein schwer lösliches Osazon.

Vielleicht ist die Cerasinose mit jenen Substanzen verwandt, die O'SULLIVAN bei der Hydrolyse der Arabinsäure beobachtete (s. diese); möglicher Weise ist auch eine der TANRET'schen Modificationen der l-Arabinose mit im Spiele.

2. Die Prunose. Diese bisher nur sehr mangelhaft untersuchte Zuckerart entsteht nach GARROS (Chz. 18, 1094) bei der Hydrolyse des Pflaumengummis; aus absolutem Alkohol krystallisirt sie im Vacuum in weissen, wasserfreien Nadeln vom Smp. 152°, auf jede andere Weise kann sie aber nur krystallwasserhaltig gewonnen werden; von den übrigen Pentosen soll sie sich durch ihre Löslichkeits-Verhältnisse, ihr Drehungsvermögen, und ihre charakteristische Chloral-Verbindung unterscheiden. MAQUENNE bezweifelt ihre Existenz (Bl. III, 11, 595), HANRIOT hingegen hält diese nicht für ausgeschlossen (Chz. 19, 456).

3. Die Traganthose. Nach O'SULLIVAN (Pr. S. 17, 156; Chz. 25, 569) liefert die schon weiter oben besprochene Hydrolyse der Traganthan-Xylan-Bassorinsäuren u. a. Traganthose, eine bisher nicht rein gewonnene Pentose vom Drehungsvermögen $\alpha_D = -30°$. Die Individualität dieses Zuckers muss als fragwürdig gelten; den Befunden von TOLLENS und WIDTSOE gemäss (B. 33, 132) könnte man an die Gegenwart von Fukose denken (s. diese).

4. Die Cyclamose. Unter diesem Namen beschrieb MICHAUD

(N. 46, 305; 53, 232) eine angeblich in den Knollen der Cyclamen, und nach MUTSCHLER (A. 185, 214) auch in gewissen Primulaceen, theils als solche, theils in Form eines Glykosides, des Cyclamines, $C_{36}H_{56}O_{18}$, vorkommende Zuckerart, der er die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ ertheilte. Wie RAYMAN (Chz. 20, R. 314) und PLZÁK (Chz. 26, R. 280; B. 36, 1761) nachwiesen, enthalten aber die Cyclamen-Knollen keinen solchen Zucker, sondern neben Araban nur ein Glykosid $C_{25}H_{42}O_{12}$, dessen Hydrolyse durch heisse verdünnte Säuren und auch durch Emulsin bewirkt wird, und gemäss der Gleichung

$$\underset{\text{Cyclamin}}{C_{25}H_{42}O_{12}} + H_2O = \underset{\text{Cyclamiretin}}{C_{14}H_{22}O_2} + \underset{\text{d-Glykose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Cyclamose}}{C_5H_{10}O_5}$$

neben Traubenzucker noch eine Pentose, die Cyclamose, ergiebt; sie ist ein farbloser Syrup, zeigt $\alpha_D^{20} = +48{,}78^\circ$, giebt mit Salzsäure destillirt viel Furol, und liefert ein Osazon vom Smp. 151°, während irgend ein fassbares Hydrazon nicht dargestellt werden konnte.

II. Die Keto-Pentosen.

Die Keto-Pentosen selbst sind in reiner Gestalt bisher noch nicht bekannt. Zugleich mit den isomeren Aldosen scheinen sie bei der Oxydation der Arabite, des Adonites, und des Xylites zu entstehen (FISCHER, B. 26, 633; 27, 2487 und 2491), und zwar liefern die inactiven Pentite vermuthlich ein Gemenge inactiver Aldosen und Ketosen, während die optisch activen auch die optisch activen Formen letzterer ergeben. Die Umlagerung der Aldosen durch kleine Mengen Alkalien führt u. a. ebenfalls zur Bildung geringer Procentsätze von Keto-Pentosen (LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN, R. 14, 156 und 203; Z. 45, 949 und 1090; B. 28, 3078).

1. l-Arabo-Ketose beobachtete NEUBERG (H. 31, 564) bei der Oxydation des l-Arabites mit Brom und Soda, und zeigte, dass sie die charakteristische Reaction der Ketosen mit Resorcin giebt; nach BERTRAND (C. r. 126, 762) ist sie auch das Product der Einwirkung von Bacterium xylinum auf l-Arabit. Als ihr Aldehyd ist das weiter oben beschriebene l-Arabinoson (aus l-Arabinosazon) anzusehen. Das Osazon der l-Araboketose ist mit jenem der l-Arabinose identisch, wie dies bei den entsprechenden Osazonen der Ketosen und Aldosen in allen Classen der Zuckerarten der Fall ist.

2. d-Arabo-Ketose wird, neben d-Arabinose, im Harne mit d-Arabit gefütterter Kaninchen ausgeschieden (NEUBERG und WOHLGEMUTH, B. 34, 1745). Aus d-Arabit gewann sie NEUBERG (B. 35, 962), indem er 22,8 g in 125 ccm Wasser löste, 17 ccm Hydroperoxyd von 30 Proc. zufügte, in die gut gekühlte Mischung eine concentrirte wässerige Lösung von 12 g Ferrosulfat tropfenweise einrührte, nach einstündigem Stehen bei Zimmertemperatur durch Schütteln mit Baryumcarbonat neutralisirte, das Filtrat im Vacuum bei 40° zum Syrup eindickte, und diesen so lange mit 96procentigem Alkohol auskochte, als noch reducirende Substanz gelöst wird; die siedende alkoholische Lösung behandelt man mit Knochenkohle, concentrirt sie auf 50 ccm, setzt nach dem Abkühlen 16 g Methylphenyl-Hydrazin zu, filtrirt nach 24 Stunden von einer kleinen Menge weisser Nadeln (d-Arabinose-Hydrazon?) ab, fügt 16 ccm Essigsäure von 50 Proc. bei und erwärmt 15 Minuten auf dem Wasserbade, wobei sich ein Oel abscheidet, das alsbald krystallisirt. Saugt man ab, trocknet im Vacuum über Schwefelsäure, löst in wenig Pyridin, versetzt bis zur beginnenden Trübung mit Ligroin, schüttelt mit Thierkohle, lässt stehen, und krystallisirt aus 40procentigem Alkohol und Essigester um, so erhält man das Methylphenyl-Osazon, $C_{19}H_{24}N_4O_3$, in orangegelben Nadeln, die bei 169° erweichen und bei 173° unter Zersetzung schmelzen; es ist unlöslich in kaltem Wasser und Ligroin, wenig löslich in Chloroform, löslich in heissem Alkohol, Aceton, Essigester, und Benzol, leicht löslich in Pyridin, und zeigt optische Activität. Wie andere Methylphenyl-Osazone kann auch das vorliegende aus der Aldose, der d-Arabinose, nicht direct erhalten werden. Das Phenyl-Osazon der d-Arabo-Ketose ist identisch mit jenem der d-Arabinose.

3. i-Xylo-Ketose. NEUBERG (B. 35, 2628) erhielt diesen Zucker als gelblichen Syrup, indem er zu einer gekühlten Lösung von 18 g Xylit-Syrup (bereitet nach FISCHER, B. 27, 1528) in 400 ccm Wasser 80 g Bleisuperoxyd und sodann in kleinen Mengen und unter stetem Schütteln 72 ccm Salzsäure vom specifischen Gewichte 1,095 fügte, mit Bleicarbonat neutralisirte, das Filtrat im Vacuum zum dünnen Syrupe eindickte, und mit heissem Alkohol aufnahm. Andere Oxydationsmittel liefern weit geringere Ausbeuten als Bleisuperoxyd. Das i-Xyloketose-Osazon ist identisch mit dem der i-Xylose (s. oben); das Methylphenyl-Osazon, $C_{19}H_{24}N_4O_3$, bildet feine verfilzte gelbliche Nadeln vom Smp. 173°, ist in organischen Solventien, namentlich in pyridinhaltigem

Ligroin leicht löslich, und kann aus i-Xylose nicht direct dargestellt werden.

4. i-Ribo-Ketose gewann NEUBERG (B. 35, 2629) aus Adonit ebenso wie die i-Xylo-Ketose aus Xylit; ihr Methylphenyl-Osazon, $C_{19}H_{24}N_4O_3$, krystallisirt in feinen Nadeln, die bei 171° erweichen und bei 175° schmelzen, und löst sich leicht in organischen Lösungsmitteln, besonders in pyridinhaltigem Ligroin.

5. Keto-Pentose aus Roh-Formose. Bereits FISCHER gab an (B. 21, 988; 22, 359), dass die, bei der Condensation des Formaldehydes mit Alkalien entstehende rohe Formose (s. diese) u. a. auch eine Pentose enthalte. Nach NEUBERG (B. 35, 2632) ist dies eine Keto-Pentose, die anscheinend eine verzweigte Kohlenstoffkette besitzt, oder die CO-Gruppe in anderer als der α-Stellung enthält; ihr Methylphenyl-Osazon wird aus dem Osazongemische durch pyridinhaltiges Ligroin ausgezogen und krystallisirt aus Essigester in Sternen feiner gelber Nadeln vom Smp. 137°.

III. Anhang: Die Pentosen, $C_5H_{10}O_4$.

1. Metasaccharin-Pentose. Durch Oxydation des Metasaccharines aus d-Galaktose (s. diese), oder besser des metasaccharinsauren Calciums, mit Hydroperoxyd und Ferriacetat erhielten KILIANI und NAEGELL (B. 35, 3531) in kleiner Ausbeute (15 bis 18 Proc.) einen nur sehr schwierig abzuscheidenden Zucker $C_5H_{10}O_4$ oder $CH_2OH.CHOH.CHOH.CH_2.COH$. Löst man die anfangs syrupöse, später langsam erstarrende, gelbliche Masse nach möglichstem Trocknen in einem Theile kaltem Methylalkohol, versetzt allmählich mit 1,5 Theilen absolutem Aether, und lässt im verschlossenen Kölbchen vier bis acht Stunden stehen, so krystallisirt die Substanz in schönen Tafeln vom Smp. 95°, die sehr hygroskopisch und zerfliesslich sind; sie ist optisch inactiv, und reagirt in jeder Hinsicht als Aldose. Brom oxydirt sie glatt zu einer Trioxypentansäure, die bei der Concentration in ein Lakton übergeht, das aber, ebenso wie die Salze, amorph ist. Das Hydrazon des Zuckers ist sehr leicht löslich, das Osazon unbeständig und harzig, so dass bisher die Reindarstellung nicht gelang.

2. Isosaccharin-Ketopentose. RUFF, MEUSSER und FRANZ (B. 35, 2367) gewannen diese Pentose, $C_5H_{10}O_4$ oder $CH_2OH.CO.CH_2.CHOH.CH_2OH$, in kleiner Ausbeute durch Oxydation des Isosaccharines aus Milchzucker (s. diesen). Man kocht 15 g

Isosaccharin 30 Minuten mit überschüssigem Bleicarbonat, setzt zum Filtrate 200 ccm Hydroperoxyd und 5 ccm Ferriacetatlösung, dickt nach einigen Stunden, sobald keine Kohlensäure mehr entweicht, das Filtrat im Vacuum bei 40° zum dicken Syrupe ein, kocht diesen mit absolutem Alkohol aus, bis sich die Salze pulverig abscheiden, concentrirt die vereinigten Auszüge im Vacuum bei 40°, löst den Syrup in 50 ccm absolutem Alkohol, kocht auf, und filtrirt von den Bleisalzen ab. Man erhält so den Zucker in Form eines gelblichen, leicht löslichen, stark reducirenden, beim Erwärmen sehr veränderlichen Syrupes, der etwa $\alpha_D^{20} = -6{,}36°$ zeigt (in alkoholischer Lösung), und die Farbenreactionen der Ketosen giebt.

Bei der Reduction mit Natriumamalgam entstehen zwei Pentite, $C_5H_{12}O_4$, die syrupös sind und ebensolche Acetate liefern. Das Oxim ist ebenfalls ein Syrup. Das Benzyphenyl-Hydrazon, $C_{18}H_{22}O_3N_2$, scheidet sich aus der, zwei Stunden unter Rückflusskühlung gekochten alkoholischen Lösung der Componenten, auf Zusatz von Wasser bis zur Trübung, nach zweitägigem Stehen ab; aus Wasser oder Benzol krystallisirt es in gelblichen Nadeln vom Smp. 124 bis 126°, die sich bei 200° zersetzen, ist unlöslich in kaltem Wasser und Ligroin, wenig löslich in kaltem Benzol, ziemlich löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Essigester, und erweist sich als optisch inactiv. Das Phenyl-Osazon, $C_{17}H_{20}N_4O_3$, sondert sich in der Kälte binnen ein bis zwei Tagen als Oel aus, das bald fest wird; saugt man auf Thonplatten ab, wäscht mit kaltem Benzol und Ligroin, und krystallisirt aus 20 Theilen heissem Benzol, so scheidet es sich in Form feiner hellgelber Nadeln ab, die Krystallbenzol enthalten (das beim Stehen im Vacuum über Paraffin, und sodann beim Erwärmen auf 80° entweicht), bei 125° schmelzen, sich nicht in Ligroin lösen, leicht in Benzol, sehr leicht in Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform, und Essigester, und in Lösung keine optische Activität zeigen.

IV. Methyl-Pentosen.

A. Die Fukose.

Der Seetang oder Fucus (Fucus nodosus) giebt, mit Schwefelsäure destillirt, neben Furol auch erhebliche Mengen des homologen Methylfuroles, und auf Grund dieser Thatsache lässt sich

erwarten, dass er, neben Pentosen oder Pentosanen, auch die entsprechenden Methylverbindungen enthalte (BIELER und TOLLENS, B. 22, 3062 und A. 258, 10; GÜNTHER und TOLLENS, B. 23, 2585; MAQUENNE, C. r. 106, 603). In der That ist eine solche Methyl-Pentose, die Fukose, dargestellt worden, indem man reinen Fucus 12 Stunden mit dreiprocentiger Schwefelsäure, oder ein bis zwei Tage mit vierprocentiger Salzsäure digerirte, die Masse abpresste, das entsäuerte und concentrirte Filtrat durch wiederholtes Fällen mit Alkohol von 93 Proc. reinigte, aus dem neuerdings concentrirten Filtrate das Phenylhydrazon abschied, und dieses nach FISCHER's (weiter unten noch zu beschreibender) Methode wieder zerlegte. Leichter und einfacher gelingt die Reinigung mittelst des p-Bromphenyl-Hydrazones (s. unten), das durch Benzaldehyd oder Formaldehyd glatt gespalten wird (TOLLENS und WIDTSOE, B. 33, 132; Z. 50, 70).

Fukose ist ferner aus „Nori“ abgeschieden worden, einem in Japan gebräuchlichen Volksnährmittel, das aus der Alge Porphyria laciniata bereitet wird, und bei der Hydrolyse Traubenzucker, d-Mannose, i-Galaktose, Pentosen, und Fukose liefert (TOLLENS und OSHIMA, B. 34, 1422). Neben viel l-Arabinose und l-Xylose, und etwas d-Glykose und d-Galaktose wird Fukose auch bei der Hydrolyse gewisser weisser Traganth-Sorten gewonnen (TOLLENS und WIDTSOE a. a. O.).

In allen diesen Fällen scheint die Muttersubstanz der Fukose ein Methyl-Pentosan zu sein. Wie die Pentosane, so sind offenbar auch die Methyl-Pentosane, für sich oder in Verbindung mit ähnlichen Gruppen, im Pflanzenreiche sehr weit verbreitet; doch ist Näheres über ihre Natur und die der aus ihnen hervorgehenden Methyl-Pentosen bisher nur in den wenigsten Fällen bekannt. Nachgewiesen sind sie u. a. von TOLLENS und WIDTSOE (a. a. O.) in vielen Sorten arabischem, Kirsch-, und Traganth-Gummi, in mehreren Arten Seetang, Fukus, und Caragheen-Algen (fälschlich Caragheen-Moos genannt), im Torfe, in den Blättern der Platanen und Linden, im Fichten- und Buchenholze, im Holzgummi, im Leinsamen, im Buchweizen, in der Kleie, und in den Salepknollen, von SOLLIED (Chz. 25, 1138) auch in den Birken-, Eichen-, Erlen- und Ahorn-Blättern, den Birnblüthen und den Vogelbeeren, von OSHIMA (H. 36, 42) in manchen Arten Hefengummi, von VOTOČEK (Z. B. 27, 333 und 708) in den Maiglöckchen und im Pektin der Ramiéfasern, von LÉGER (J. ph. VI, 17, 52) in einigen Aloinen, ferner von VOTOČEK (Z. B. 23, 229)

in der Zuckerrübe und dem Rübensamen, und von ANDRLIK (Z. B. 23, 556) in manchen Melassen und Syrupen. Möglicher Weise treten Methylpentosane auch in manchen Harnen auf (BRAT, Bioch. 1, 147).

Die Fukose, deren Formel $C_6H_{12}O_5$ oder $C_5H_9O_5 . CH_3$ nach LANIEWSKY (B. 33, 141) auch ihre Moleculargrösse wiedergiebt, krystallisirt in mikroskopischen Nadeln oder Blättern, schmeckt angenehm süss, ist in Wasser sehr löslich, und zeigt in wässeriger Lösung für $c = 6{,}915$ die Anfangsdrehung $\alpha_D = -112^0$, die allmählich in die constante übergeht, für die zwischen $-74{,}4$ und -77^0 schwankende Werthe angegeben werden; der Rückgang der Multirotation vollzieht sich auch hier nach den Gesetzen einer Reaction erster Ordnung, und die Geschwindigkeits-Constante ist $k = 0{,}022$, oder, falls man mit natürlichen Logarithmen rechnet, $k = \frac{0{,}022}{0{,}4343}$ (OSAKA, Z. Ph. 35, 662). Die Verbrennungswärme der Fukose beträgt bei constantem Volum für 1 g-Mol. 712,2 Cal., und die Bildungswärme 265,8 Cal. Vergleicht man diese Zahlen mit den für Arabinose und Xylose erhaltenen, so zeigt es sich zwar, vielfach bewährten calorischen Analogien nach, als wahrscheinlich, dass die Fukose eine methylirte Arabinose vorstelle (STOHMANN und LANGBEIN, J. pr. II, 45, 305); die Annahme, Fukose sei Methyl-Xylose, bleibt aber ebenfalls eine nicht unberechtigte, wenn auch unbewiesene.

Beim Destilliren mit verdünnten Säuren ergiebt die Fukose das für alle Methylpentosen charakteristische Product, das Methyl-Furol, $C_6H_6O_2$ oder $C_5H_3(CH_3)O_2$, vom Sdp. 186°, das häufig zu ihrem und zu anderer Methylpentosen Nachweise benutzt wird (s. unten).

Fukose-Phenyl-Hydrazon erhielt TOLLENS (a. a. O.) in weissen rhombischen Tafeln vom Smp. 173°.

Fukose-p-Bromphenyl-Hydrazon scheidet sich nach TOLLENS und WIDTSOE (a. a. O.) schon in der Kälte unlöslich aus, bildet perlmutterglänzende Schuppen vom Smp. 181 bis 183°, ist leicht löslich in Alkohol von 50 Proc., wenig löslich in Alkohol von 95 Proc., und wird beim Kochen mit Benzaldehyd und Formaldehyd glatt zerlegt.

Fukose-Phenyl-Osazon ist nach TOLLENS krystallinisch und schmilzt bei 159°.

Zum Nachweise der Fukose dient zumeist die (nicht für sie allein charakteristische) Abspaltung von Methylfurol. Zur

Identificirung des Methylfuroles können nach VOTOČEK (B. 30, 1195; Chz. 26, R. 141) die prachtvoll carmoisin- bezw. scharlachrothen Färbungen dienen, die es mit α-Naphtol oder Resorcin, bezw. mit Carbazol ergiebt; namentlich das intensiv carminrothe Resorcid ist auch bei gleichzeitiger Gegenwart von Furol leicht zu erkennen, weil das grau gefärbte Resorcid des letzteren nicht störend wirkt. Nach MAQUENNE (C. r. 109, 573) fügt man zu 5 ccm einer Mischung von 3 Vol. 95 procentigen Alkohols und 1 Vol. concentrirter Schwefelsäure einen Tropfen Methylfurol, und erwärmt vorsichtig, wobei eine ziemlich haltbare, schön dunkelgrüne Färbung der ganzen Lösung eintritt; bei Anwendung von 10 ccm der alkoholischen Schwefelsäure lässt sich so, nach TOLLENS und WIDTSOE (B. 33, 143), noch $^1/_{16}$ Tropfen Methylfurol erkennen, und $^1/_8$ Tropfen auch dann noch, wenn zugleich zwei Tropfen Furol anwesend sind, was namentlich für die Untersuchung gleichzeitig Pentosane und Methylpentosane enthaltender Materialien von Wichtigkeit ist. Von derartigen pflanzlichen Bestandtheilen prüft man nach TOLLENS und WIDTSOE zunächst 1 bis 3 g durch Destillation mit 100 ccm Salzsäure vom specifischen Gewichte 1,06; färbt sich das Destillat mit Anilinacetat-Papier rein gelb, so sind nur Methylpentosane vorhanden (WELBEL und ZEISEL, Chz. 19, 814), färbt es sich roth, so sind auch Pentosane gegenwärtig; in diesem Falle versetzt man 5 ccm des Destillates mit 5 ccm concentrirter Salzsäure und etwas Phloroglucin (das man in Salzsäure vom specifischen Gewichte 1,06 aufgelöst hat), lässt fünf Minuten stehen, und bringt die Lösung vor den Spectralapparat: zwischen Grün und Blau tritt dann, erst schwach, dann dunkler und breiter, zuletzt bis zur völligen Verdunkelung vom Grün an anwachsend, ein sehr charakteristischer Absorptionsstreifen hervor, der noch $^1/_{64}$ Tropfen Methylfurol selbst neben zwei Tropfen Furol zu erkennen gestattet. Bei längerem Stehen der Lösung fällt ein rother, und nicht wie bei Furol ein grünschwarzer Niederschlag aus (TOLLENS und WIDTSOE, a. a. O.; TOLLENS und OSHIMA, B. 34, 1425). — Als bestätigende Reaction auf Methylfurol empfiehlt FEIST (B. 33, 2098) noch die Darstellung des p-Nitrophenyl-Hydrazones, $C_{12}H_{11}N_3O_3$, das sich aus Weingeist als rubinrothes, in verdünnter Natronlauge langsam mit kirschrother Farbe lösliches Krystallpulver vom Smp. 130° abscheidet; die entstehende Furolverbindung ist hellroth, schmilzt bei 127°, und löst sich in Natronlauge viel leichter, und mit himbeerrother bis rothvioletter Färbung.

Beim Kochen mit salzsaurer Orcin-, Resorcin-, und Phloroglucin-Lösung ergiebt die Fukose Gelbfärbung; das für die Pentosen charakteristische Absorptionsspectrum zeigt sie bei der Behandlung mit salzsaurer Phloroglucin-Lösung nicht (TOLLENS und WIDTSOE, a. a. O.).

Zur quantitativen Bestimmung der Fukose dürfte wie für Rhamnose (s. diese) die Abscheidung des Methylfuroles als Phloroglucid nach VOTOČEK geeignet sein (B. 30, 1195; Z. B. 23, 229), doch ist diese Methode für Fukose noch nicht genügend durchgearbeitet; betreffs der Bestimmung mit FEHLING'scher Lösung ist auch nur bekannt, dass 1 ccm von dieser 6 bis 7 mg des Zuckers entspricht.

B. Die Rhamnose (Isodulcit, Rhamnodulcit, Rhamneginzucker, Hesperidinzucker).

1. Vorkommen, Darstellung, Formel.

Vorkommen. Die Rhamnose ist im Pflanzenreiche weit verbreitet, kommt jedoch in freiem Zustande, wenn überhaupt, nur höchst selten vor, so z. B. nach MARTELLI in manchen Palmweinen (Chz. 23, R. 177), sehr häufig hingegen in Gestalt glykosidartiger Verbindungen des verschiedensten Charakters.

Die am längsten bekannte unter diesen ist das Quercitrin, der Färbestoff aus Rinde und Splint der nordamerikanischen Färbereiche (Quercus citrina), den CHEVREUL zuerst entdeckte, BOLLEY (A. 37, 101), und später HLASIWETZ und PFAUNDLER (A. 127, 362) näher untersuchten, und RIGAUD (A. 90, 283) als Glykosid erkannte; er findet sich in grosser Menge in der frischen Rinde (LIEBERMANN, B. 17, 1680), sowie in den als „Resina Quercitri“ bekannten Abfallproducten der Verarbeitung des Quercitrons (RAYMAN, Bl. II, 47, 668). Ferner ist Quercitrin enthalten in Samen und Blüthen der Rosskastanie (ROCHLEDER, J. pr. I, 77, 34), in den Theeblättern (HLASIWETZ und MALIN, J. pr. I, 101, 109), in den Gelbbeeren (PERKIN und GELDARD, N. 71, 240), im Sumach (LÖWE, F. 1873, 127), im Hopfen, in der Esche u. s. f. Verdünnte Säuren (ausser Essigsäure), ja schon Alaunlösung, ferner ein von WARD und DUNLOP (1887) im Parenchym der Gelbbeeren entdecktes Enzym, die Quercitro-Rhamnase, sowie die Enzyme von Penicillium glaucum und Botrytis cinerea (BEHRENS, C. 98b, 1027), nicht aber das Emulsin der Mandeln,

hydrolysiren das Quercitrin; der Zerfall verläuft jedoch, abweichend von älteren Angaben LIEBERMANN's und HAMBURGER's (B. 12, 1178), nach HERZIG und SMOLUCHOWSKI (M. 14, 58), sowie VOTOČEK und FRIČ (Z. B. 25, 1) gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Quercitrin}}{C_{21}H_{22}O_{12}} + H_2O = \underset{\text{Rhamnose}}{C_6H_{14}O_6} + \underset{\text{Quercetin}}{C_{15}H_{10}O_7},$$

oder nach RUDOLPH (C. 94, 50) gemäss der Gleichung:

$$C_{21}H_{20}O_{11} + 2\,H_2O = C_6H_{14}O_6 + C_{15}H_{10}O_7.$$

Ausser in Verbindung mit Quercetin ist die Rhamnose in den Gelbbeeren auch noch in Verbindung mit Rhamnetin, $C_{16}H_{12}O_7$, d. i. Quercetin-Methyläther, und mit Rhamnazin, $C_{17}H_{14}O_7$, d. i. Quercetin-Dimethyläther, enthalten, und diese beiden Glykoside, besonders aber das letztere, werden durch die genannte Rhamnase viel leichter hydrolysirt als das Quercitrin (PERKIN und GELDARD a. a. O.; PERKIN und MARTIN, C. 97 b, 313).

Auch das Frangulin, der gelbe Farbstoff der Rinden von Rhamnus frangula und cathartica, enthält Rhamnose (SCHWABE, Chz. 12, 229; THORPE und MILLER, Chz. 15, 1886), und ebenso das Datiscin (SCHUNK und MARCHLEWSKI, A. 227, 262):

$$\underset{\text{Frangulin}}{C_{21}H_{20}O_9} + 2\,H_2O = \underset{\text{Rhamnose}}{C_6H_{14}O_6} + \underset{\text{Emodin}}{C_{15}H_{10}O_5}$$

$$\underset{\text{Datiscin}}{C_{21}H_{24}O_{11}} + H_2O + \underset{\text{Rhamnose}}{C_6H_{14}O_6} = \underset{\text{Datiscetin.}}{C_{15}H_{12}O_6}$$

Ferner liefern noch Rhamnose: das Glycyphyllin RENNIE's (S. 49, 860):

$$\underset{\text{Glycyphyllin}}{C_{21}H_{24}O_9} + 2\,H_2O = \underset{\text{Rhamnose}}{C_6H_{14}O_6} + \underset{\text{Phloretin}}{C_{15}H_{14}O_5},$$

das Myricitrin der Rinde von Myrica nagi (PERKIN, Pr. S. 18, 11):

$$\underset{\text{Myricitrin}}{C_{21}H_{22}O_{13}} + H_2O = \underset{\text{Rhamnose}}{C_6H_{14}O_6} + \underset{\text{Myricitin}}{C_{15}H_{10}O_8},$$

das Baptisin der Baptisia tinctoria (GORTER, A. ph. 235, 494):

$$\underset{\text{Baptisin}}{C_{26}H_{32}O_{14}} + 4\,H_2O = 2\,\underset{\text{Rhamnose}}{C_6H_{14}O_6} + \underset{\text{Baptigenin}}{C_{14}H_{12}O_6},$$

das Fisetin-Glykosid aus den Stengeln von Rhus rhodanthema (PERKIN, S. 71, 1194; C. 99, 127), das vermuthlich mit SCHMID's Fisetin-Glykosid aus Rhus cotinus identisch ist (B. 19, 1753; Chz. 11, R. 182):

$$\underset{\text{Fisetinglykosid}}{C_{36}H_{30}O_{16}} + 2\,H_2O = \underset{\text{Rhamnose}}{C_6H_{14}O_6} + 2\,\underset{\text{Fisetin}}{C_{15}H_{10}O_6},$$

das Uabaïn aus dem afrikanischen Uabaïa-Holze (Strophantus glaber), für dessen Hydrolyse ARNAUD (C. r. 126, 346 und 1208; 127, 181 und 1162) die Gleichung angiebt:

$$\underset{\text{Uabaïn}}{C_{30}H_{46}O_{12}} + 2H_2O = \underset{\text{Rhamnose}}{C_6H_{14}O_6} + \underset{\text{Uabaïn-Harz}}{C_{24}H_{36}O_8},$$

das Acocantherin (Dimethyl-Uabaïn?) $C_{32}H_{50}O_{12}$ aus Acocanthera abessynica (FAUST, C. 1902 b, 1217), das Strophantin der Wurzeln (nicht der Samen) von Strophantus hispidus (KARSTEN, C. 1902 b, 1514), u. s. f.

Einige Glykoside spalten neben Rhamnose auch noch andere Zuckerarten ab. Nach RUDOLPH z. B. giebt es neben den Quercitrinen $C_{21}H_{20}O_{11} + H_2O$ oder $C_{21}H_{20}O_{11}$ der Quercitronrinde, Kastanie, u. s. f., noch eine ganze Gruppe Quercitrine $C_{27}H_{30}O_{16}$, u. a. das Viola-, Kapern-, Thuja-Quercitrin, die bei der Hydrolyse gemäss der Gleichung:

$$C_{27}H_{30}O_{16} + 3H_2O = C_6H_{14}O_6 + C_6H_{12}O_6 + C_{15}H_{10}O_7$$

zerfallen, und hierbei, neben Quercetin, Rhamnose und Traubenzucker liefern (C. 94, 50); PERKIN bezweifelt allerdings die Existenz, mindestens aber die Verschiedenheit dieser Glykoside (S. 81, 473). Es gehören ferner hierher:

1. Das in vielen Aurantiaceen enthaltene Hesperidin, für dessen Hydrolyse WILL (B. 20, 1186), sowie TANRET (Bl. II, 49, 20) die Gleichung angiebt:

$$\underset{\text{Hesperidin}}{C_{50}H_{60}O_{27}} + 3H_2O = \underset{\text{Rhamnose}}{C_6H_{14}O_6} + \underset{\text{d-Glykose}}{2C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Hesperetin}}{2C_{16}H_{14}O_6},$$

hingegen PERKIN (C. 99, 119) die Gleichung:

$$\underset{\text{Hesperidin}}{C_{50}H_{60}O_{29}} + 3H_2O = \underset{\text{Rhamnose}}{C_6H_{14}O_6} + \underset{\text{d-Glykose}}{2C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Hesperetin}}{C_{32}H_{28}O_{12}};$$

sodann das isomere Isohesperidin der Pomeranzenschalen (TANRET, Bl. II, 46, 501), und das aus allen Theilen, besonders aber aus den entfalteten Blüthen von Citrus decumana in reichhaltiger Menge zu gewinnende Naringin, $C_{23}H_{28}O_{12}$, dessen Zerfall Rhamnose, d-Glykose, und Naringenin, $C_{15}H_{12}O_5$, in noch nicht genau festgestellten Verhältnissen liefert (DEHN, Z. 15, 562. WILL, B. 18, 1316; 20, 297 und 1186. VOTOČEK, Z. B. 25, 506 und 27, 257).

2. Das von FÖRSTER (B. 15, 215) und SCHUNCK (Chz. 18, 2064) untersuchte Sophorin der chinesischen Gelbbeeren, für dessen Zerfall nach WACHS (Dissert. 1893) die Gleichung gilt:

$$C_{27}H_{30}O_{16} + 3H_2O = C_6H_{14}O_6 + C_6H_{12}O_6 + C_{15}H_{10}O_7.$$

Sophorin Rhamnose d-Glykose Sophoretin

3. Das Pseudobaptisin, das GORTER (a. a. O.) aus Baptisia tinctoria isolirte:

$$C_{27}H_{30}O_{14} + 3H_2O = C_6H_{14}O_6 + C_6H_{12}O_6 + C_{15}H_{10}O_5.$$

Pseudobaptisin Rhamnose d-Glykose Pseudobaptigenin.

4. Das in den Kartoffeln und in anderen Solanum-Arten vorkommende Solanin, $C_{28}H_{47}NO_{10}$ (?), dessen Zucker ZWENGER und KIND (A. 118, 129), LIEBEN (Chz. 13, 781), FIRBAS (M. 10, 554), CAZENEUVE und BRETAU (C. r. 128, 887), und andere Forscher ohne sicheres Ergebniss untersuchten, bis ihn VOTOČEK (Z. B. 24, 239), SULZ (Z. B. 25, 89), sowie VOTOČEK und VONDRAČEK (Z. B. 27, 257) für ein Gemenge von Rhamnose, d-Glykose, und vielleicht noch einer anderen Hexose erkannten.

5. Das in der Gartenraute enthaltene Rutin, dessen Zerfall ROCHLEDER und HLASIWETZ (A. 82, 197), BORNTRAEGER (A. 53, 585), FÖRSTER (B. 15, 215), SCHUNCK (N. 70, 303), WISCHO (Chz. 20, R. 226), und Andere durch verschiedene mehr oder weniger irrthümliche Gleichungen interpretirten, während er nach SCHMIDT und WALJASCHKO (Chz. 25, R. 166) thatsächlich gemäss der folgenden stattfindet:

$$C_{27}H_{30}O_{16} + 3H_2O = C_6H_{14}O_6 + C_6H_{12}O_6 + C_{15}H_{10}O_7.$$

Rutin Rhamnose d-Glykose Quercetin

Nach den genannten Forschern soll Rutin auch identisch mit den Quercitrinen der Rosenblätter, Kapern und Veilchenarten sein, für die indess PERKIN (P. S. 17, 87) zunächst ganz andere, theilweise völlig abweichende Formeln aufstellte, und auch noch weitere Zersetzungsproducte angab, während er später ihre Existenz, oder doch ihre Verschiedenheit, ganz in Zweifel zog (S. 81, 473).

6. Das Robinin der Acazien, für dessen Hydrolyse PERKIN (C. 1902, 1356; S. 81, 473) die Gleichung angiebt:

$$C_{33}H_{42}O_{20} + 4H_2O = 2C_6H_{14}O_6 + C_6H_{12}O_6 + C_{15}H_{10}O_6.$$

Robinin Rhamnose d-Glykose Kämpferol

7. Das Globularia-Citrin, ein Farbstoffglykosid aus Globularia Alypum (TIEMANN, A. ph. 241, 289), das die Zusammensetzung $C_{27}H_{30}O_{16}$ besitzt (also mit dem Rutin isomer ist), und gemäss der Gleichung zerfällt:

$$C_{27}H_{30}O_{16} + 3H_2O = C_6H_{14}O_6 + C_6H_{12}O_6 + C_{15}H_{10}O_7.$$

Globulariacitrin Rhamnose d-Glykose Quercetin



Es ist nicht unwahrscheinlich, dass in einigen dieser Glykoside, wenn nicht in allen, ursprünglich ein Disaccharid oder Trisaccharid vorhanden ist, das erst während der Hydrolyse in die einzelnen Monosaccharide zerfällt. Thatsächlich nachgewiesen ist dies jedoch bisher nur in wenigen Fällen: so z. B. enthält, nach FEIST (B. 33, 2091), das Strophantin aus Strophantus Kombé die Methylverbindung der Strophanto-Biose (s. diese), die beim Kochen mit verdünnten Säuren je ein Mol. Methylalkohol, Rhamnose, und Mannose liefert. Ferner ergiebt das Xanthorhamnin der Gelbbeeren, das LEPRINCE (C. r. 115, 474) auch in Rhamnus sagrada vorfand, und dessen Zerfall LIEBERMANN und HÖRMANN (A. 196, 307) irrthümlich aufgefasst hatten, bei der Hydrolyse durch ein in den Gelbbeeren vorkommendes Enzym, die Rhamninase, ein Trisaccharid, die Rhamninose (s. diese), die erst bei der Einwirkung verdünnter Säuren weiterhin in Rhamnose (2 Mol.) und d-Galaktose (1 Mol.) zerfällt (TANRET, C. r. 129, 752; VOTOČEK, Z. B. 25, 1).

Ausser diesen, neben Rhamnose auch d-Glykose, d-Mannose, und d-Galaktose enthaltenden Glykosiden, ist noch das wenig untersuchte Epheu-Glykosid Hederin zu nennen (s. bei Hederose), dessen Hydrolyse nach HOUDAS (C. r. 128, 1463) die Zuckerarten Rhamnose und Hederose liefert:

$$\underset{\text{Hederin}}{C_{64}H_{104}O_{19}} + H_2O = \underset{\text{Rhamnose}}{C_6H_{14}O_6} + \underset{\text{Hederose}}{C_6H_{12}O_6} + 2\,\underset{\text{Hederidin.}}{C_{26}H_{40}O_4}.$$

Darstellung. Zur Darstellung der Rhamnose bedient man sich am besten des leicht zugänglichen Quercitrins oder Xanthorhamnins; man spaltet das möglichst reine Ausgangsmaterial durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, sättigt das Filtrat mit reinem Baryumcarbonat, und lässt die filtrirte und concentrirte Lösung krystallisiren; aus der durch Fällung mit absolutem Alkohol von den gummiartigen Beimischungen befreiten Mutterlauge erhält man noch eine zweite Krystallisation. Man reinigt den Zucker durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol (LIEBERMANN und HÖRMANN, B. 11, 952; A. 196, 323).

Formel. HLASIWETZ und PFAUNDLER fanden für krystallisirte Rhamnose die Zusammensetzung $C_6H_{14}O_6$, und reihten sie daher, als „Isodulcit“, der Gruppe des Mannites und Dulcites an; sie beobachteten richtig, dass der Körper beim Trocknen 1 Mol. Wasser verliere, hielten jedoch die verbleibende Substanz $C_6H_{12}O_5$ für ein Analogon des Mannitanes, und nannten sie daher „Iso-

dulcitan". In endgültiger Weise zeigten erst FISCHER und TAFEL (B. 20, 1092), dass das sogenannte Isodulcitan die wasserfreie Rhamnose, und der krystallisirte Körper $C_6H_{14}O_6$ in Wahrheit ein Rhamnosehydrat $C_6H_{12}O_5 . H_2O$ sei; Rhamnose ist demnach nicht dem Dulcit oder Mannit an die Seite zu stellen, vielmehr liegt es nahe, sie als Methylderivat einer Pentose anzusprechen (Näheres hierüber s. unten). Da sich die Moleculargrösse der Rhamnose zu $C_6H_{12}O_5 . H_2O$ ergeben hat (SCHULZ, C. 89, 784), das Auftreten von Essigsäure bei der Oxydation das Vorhandensein einer Methylgruppe bestätigt (HERZIG, M. 8, 227), und das chemische Gesammtverhalten die Anwesenheit einer Aldehydgruppe bezeugt, so ist die Constitutionsformel $CH_3 . (CHOH)_4 . COH$ allgemein angenommen worden (RAYMAN, Bl. II, 47, 668; C. 87, 621 und 1395; B. 21, 2046; MAQUENNE, C. r. 106, 603; FISCHER und TAFEL, B. 21, 2173; WILL und PETERS, B. 22, 1697). In der Regel hat man hierbei die Rhamnose als eine methylirte Arabinose betrachtet; Gründe calorischer Natur veranlassten zwar STOHMANN und LANGBEIN (J. pr. II, 45, 305) zur Vermuthung, sie sei Methyl-Xylose, doch ist, diesen gegenüber, die von WILL und PETERS bewiesene Identität der Trioxyglutarsäure aus Rhamnose und l-Arabinose jedenfalls ausschlaggebend. Nach FISCHER (B. 27, 382 und 3212) ist jedoch die Rhamnose auch kein Derivat der l-Arabinose, sondern stammt von einer anderen, mit dieser stereoisomeren Pentose ab, deren Oxydation ebenfalls l-Trioxyglutarsäure liefert; auf ihre Configuration, die noch nicht in allen Punkten entgültig feststeht, wird weiter unten zurückzukommen sein.

2. Physikalische Eigenschaften.

Aus Wasser, noch besser aus Alkohol, scheidet sich die Rhamnose als Hydrat in sehr schönen, oft centimeterlangen, allseitig ausgebildeten Krystallen ab, die hart, glasglänzend, luftbeständig, anfangs von sehr süssem, nachträglich jedoch schwach bitterem Geschmacke sind (LIEBERMANN und HÖRMANN, A. 196, 323; RAYMAN, C. 87, 621), und nach TSCHUGAJEFF (Chz. 25, 89) Triboluminiscenz aufweisen. Sie zeigen häufig tafelförmigen Habitus, gehören dem monoklinen Systeme an, und besitzen nach WEBSKY (B. 18, 1318) und HIRSCHWALD (A. 196, 330) das Axenverhältniss $a:b:c = 1,2323:1:0,8382$, $\beta = 52^0 43'$, nach URBA (C. 87, 621) $a:b:c = 0,9996:1:0,8381$, $\beta = 54^0 44^1/_2'$. Den Schmelzpunkt fanden einige Beobachter, z. B. DEHN (Z. 15, 564)

bei 70,5 bis 76°, andere, z. B. RAYMAN, sowie SCHUNCK und MARCHLEWSKI bei 90 bis 92°, noch andere, z. B. HLASIWETZ und PFAUNDLER, bei 105 bis 110°. Wie BEREND (B. 11, 1354) und WILL (B. 18, 1311; 20, 294 und 1187) zeigten, sind diese Differenzen darin begründet, dass sich die Rhamnose bei langsamem Trocknen, unter allmählicher Wasserabgabe bereits bei 70°, ja schon darunter, verflüssigt, während man bei sehr raschem Erhitzen den Schmelzpunkt erst bei 105°, und bei vorsichtigem Erhitzen im Capillarrohre bei 94° findet.

Das specifische Gewicht des Rhamnose-Hydrates beträgt nach RAYMAN 1,4708 (Bl. II, 47, 668).

Die Verbrennungswärme ist, bei constantem Volum, für 1 g 3909,2 cal., für 1 g-Mol. 711,5 Cal., bei constantem Drucke für 1 g-Mol. 711,8 Cal., die Bildungswärme 335,2 Cal. (STOHMANN und LANGBEIN a. a. O.).

In kaltem und heissem Wasser ist die Rhamnose leicht löslich; bei 18, 19, 21, 26, 30, 40° C. nehmen 100 Theile Wasser 56,67, 57,11, 60,76, 66,17, 69,97, 108,85 Theile des Zuckers auf (LIEBERMANN und HÖRMANN a. a. O.); Lösungen von 0,8874, 5,6194, 15,5446, 30,2307, 40,3428 Proc. Zuckergehalt besitzen die specifischen Gewichte 1,0043, 1,0176, 1,0430, 1,0862, 1,1176 (RAYMAN a. a. O.). In kaltem Alkohol von 90 Proc. ist die Rhamnose wenig, in heissem ziemlich löslich; sie löst sich auch in absolutem Alkohol, und spurenweise in Alkoholäther (DEHN, Z. 15, 564); in Amyl-, Isobutyl-, und Methylalkohol ist sie gleichfalls löslich, und von letzterem nehmen 100 Theile fast 54 Theile des Zuckers auf (RAYMAN, B. 21, 2046).

Als Drehungsvermögen des Rhamnose-Hydrates gaben an: DEHN $\alpha_D = +8°$, BEREND +8,04°, LIEBERMANN und HÖRMANN +8,07°, WILL +8,20°, RAYMAN (Bl. II, 47, 668) +8,61°, FISCHER und PILOTY (B. 23, 3102) +8 bis +9°. Für sehr concentrirte und dann mit Wasser verdünnte Lösungen fanden RAYMAN und KRUIS (Bl. II, 48, 632) erheblich höhere Werthe, nämlich $\alpha_D = +12,31$ bis +13,02°, die erst nach etwa 12 Stunden bis $\alpha_D = +9,3$ bei 20° C. herabsanken. Frisch bereitete verdünnte Lösungen des Rhamnose-Hydrates zeigen jedoch anfänglich Linksdrehung (JACOBI, A. 272, 170; TOLLENS, A. 257, 171; SCHNELLE und TOLLENS, A. 271, 61; TANRET, Bl. III, 15, 195); zwei Minuten nach dem Lösen hat man α_D fast = —5° (nach TANRET —7° und mehr), nach fünf Minuten $\alpha_D = -3,11°$, nach neun Minuten ist optische Inactivität eingetreten, und $\alpha_D = 0$, sodann wird Rechtsdrehung

bemerklich, und beträgt nach 66 Minuten constant $+8{,}56^0$, nach JACOBI $\alpha_D^{20} = +8{,}3^0$. Von der Concentration ist die Drehung, bei $c < 40$ Proc., fast unabhängig; mit steigender Temperatur fällt sie, wie auch GERNEZ fand (C. r. 121, 1150), und zwar zwischen 6 und 20^0 C., um etwa $0{,}035^0$ für 1^0 C., so dass die Drehung bei t^0 beträgt: $\alpha_D = 9{,}18 - 0{,}035\,t$, oder nach GERNEZ $\alpha_D^t = 9{,}22 - 0{,}03642\,t + 0{,}0000123\,t^2$. In alkoholischer Lösung vermindert sich die Rechtsdrehung mit wachsendem Gehalte an Alkohol, verschwindet völlig, sobald dieser 66,66 Proc. erreicht, und macht dann einer, bis $\alpha_D = -10{,}69^0$ ansteigenden Linksdrehung Platz; in reiner alkoholischer Lösung fand JACOBI für krystallisirte Rhamnose anfangs $\alpha_D^{20} = -11{,}4^0$, und nach 16 Stunden $\alpha_D^{20} = -9{,}0^0$. Die Lösungen von Rhamnose in Methyl-, Amyl- und Isobutylalkohol zeigen ebenfalls Linksdrehung, etwa $\alpha_D = -106^0$, die auf Wasserzusatz abnimmt (RAYMAN und KRUIS, Bl. II, 48, 632; B. 21, 2046); dagegen besitzt die Lösung in Isopropylalkohol die nämliche Rechtsdrehung wie die wässerige.

Kleine Zusätze von Natrium- oder Ammonium-Molybdat steigern die Drehung der Rhamnose bis zu einem Maximum; dieses wird erreicht, sobald 6,75 Theile des Salzes auf $^1/_{24}$ des Moleculargewichtes in Grammen kommen, und weitere Zusätze sind dann ohne fernere Wirkung (GERNEZ, C. r. 119, 63).

Der Rückgang der Multirotation erfolgt in wässeriger Lösung nach den Gesetzen einer Reaction erster Ordnung, und der Geschwindigkeits-Coëfficient beträgt $k = 0{,}039$, oder bei Rechnung mit natürlichen Logarithmen $k = \frac{0{,}039}{0{,}4343}$ (OSAKA, Z. Ph. 35, 664).

Beim Lösen von Rhamnose in Ammoniakwasser erhält man sofort die constante Drehung; 2 g in 20 ccm Wasser gelöst, zeigten nach sieben Minuten $\alpha_D = +0{,}17^0$, nach 20 Stunden $+7{,}86^0$, 2 g, in 20 ccm Ammoniak von 0,1 Proc. gelöst, aber schon nach sieben Minuten $+7{,}95^0$ (SCHULZE und TOLLENS, A. 271, 219; Z. 42, 750). Aehnlich verhält sich die Lösung in methylalkoholischem Ammoniak, die sich aber schon nach kurzem Stehen zu zersetzen beginnt (LORRY DE BRUYN und VAN LEENT, R. 14, 134).

Erhitzt man das Rhamnose-Hydrat, so spaltet es bei 100^0, rascher bei 105 bis 110^0, ein Molecül Wasser ab, und geht vollkommen in den wasserfreien Zustand über (DEHN, a. a. O., SCHÜTZENBERGER und BERTÈCHE, A. ch. IV, 15, 118; WILL, B. 20, 1186); in diesem ist nach LIEBERMANN und HÖRMANN (B. 11, 1622) die Rhamnose theilweise im Xanthorhamnin, und nach HERZIG

(M. 12, 177) auch im Quercitrin enthalten. Den oben genannten Forschern war das Rhamnose-Anhydrid $C_6H_{12}O_5$ nur als amorphe, spröde, glasige, und hygroskopische Masse bekannt, bloss DEHN bemerkte, dass die eben nur geschmolzene Substanz bei langsamem Erkalten zuweilen in strahligen Nadeln krystallisire, vermochte aber bestimmte Bedingungen hierfür nicht zu ermitteln. Dies gelang erst FISCHER (B. 28, 1162; N. Z. 34, 181), der das Anhydrid in schönen weissen Nadeln vom Smp. 122 bis 126° erhielt, indem er das Hydrat durch mehrtägiges Erhitzen in einer Schale auf dem Wasserbade entwässerte, die geschmolzene Masse nach dem Erstarren pulverte und trocknete, sie in 40 Theilen heissen trockenen Acetones löste, die Lösung auf 1/3 ihres Volumens eindampfte, und die beim Abkühlen ausgeschiedenen Krystalle bei 100° trocknete und mehrmals aus Aceton umkrystallisirte. Bei 131° färbt sich das Anhydrid gelb, bei 150° tritt Zersetzung ein, und die Schmelze zeigt lebhaft grüne Fluorescenz (RAYMAN, Bl. II, 47, 760). Die Verbrennungswärme fanden STOHMANN und LANGBEIN, bei constantem Volum, für 1 g 4379,3 cal., für 1 g-Mol. 718,2 Cal., bei constantem Drucke für 1 g-Mol. 718,5 Cal., und die Bildungswärme 259,5 Cal. Aus diesen Zahlen ergiebt sich, dass der Uebergang des Anhydrides in das Hydrat mit einer Wärmeentwickelung von 6,7 Cal. für das g-Mol. verbunden ist. In Wasser und Alkohol ist das Anhydrid leicht löslich, und geht beim Stehen der wässerigen Lösung wieder in das Hydrat über; die sofort constante Drehung der, keine Multirotation zeigenden wässerigen Lösung ist nach SCHNELLE und TOLLENS $\alpha_D = +9{,}43^\circ$, nach JACOBI $\alpha_D^{20} = +8{,}7^\circ$, also identisch mit der Enddrehung der krystallisirten Rhamnose; FISCHER (B. 29, 325) beobachtete hingegen Multirotation, und zwar war für $c = 10$, eine Minute nach dem Lösen $\alpha_D^{20} = +31{,}5^\circ$, und nach 30 Minuten $+18{,}5^\circ$; die alkoholische Lösung des Anhydrides besitzt nur anfangs Rechtsdrehung (fünf Minuten nach dem Lösen $\alpha_D^{20} = +3{,}4^\circ$), die allmählich verschwindet, so dass man nach 24 Stunden constant $\alpha_D^{20} = -9{,}0^\circ$ findet.

Das höchst eigenthümliche Verhalten der wasserhaltigen und wasserfreien Rhamnose nach den dargelegten Richtungen, und namentlich auch in optischer Beziehung, findet nach TANRET (C. r. 122, 86; Bl. III, 15, 195) seine Erklärung in der Existenz mehrerer Rhamnose-Modificationen:

α-Rhamnose wird gefällt, wenn man einen Theil Rhamnose in 0,5 Theilen Wassers löst, und fünf Theile absoluten Alkohol,

sowie neun Theile Aether zufügt; sie ist krystallinisch und zeigt in frisch bereiteter wässeriger Lösung die Drehung $\alpha_D = -7^0$. Beim Stehen dieser Lösung geht sie über in:

β-Rhamnose, die man auch aus der alkoholisch-ätherischen Mutterlauge der α-Form durch Zusatz von noch neun Theilen Aether gewinnen kann; man erhält sie so in Krystallen mit 1/2 Molecül Krystallwasser. In wässeriger Lösung ist sie beständig und zeigt anfangs $\alpha_D = +10{,}29^0$, nach einer Stunde $\alpha_D = +9{,}6^0$, in alkoholischer Lösung aber geht sie in die α-Form über. Rührt man in eine syrupdicke Lösung von α-Rhamnose einige Krystallsplitter von β-Rhamnose ein, so erstarrt der Syrup rasch zu wasserfreier β-Rhamnose; diese bildet feine Nadeln, ist bei 100° beständig, zeigt in wässeriger Lösung anfangs $\alpha_D = +12^0$ und nach einer Stunde $\alpha_D = +10{,}1^0$, und geht in Berührung mit feuchter Luft, sowie beim Stehen in absolut-alkoholischer Lösung in die α-Form über.

γ-Rhamnose entsteht aus der wasserhaltigen β-Form beim Erhitzen auf 90°, nicht aber aus der wasserfreien β-Rhamnose; sie bildet wasserfreie Krystalle vom Smp. 108°, zeigt in wässeriger Lösung anfangs die Drehung $\alpha_D = +22{,}8^0$, die langsam beim Stehen, sofort auf Zusatz von etwas Kalilauge auf $+10{,}1^0$ sinkt, und geht in wässeriger Lösung in die β-Form, und in Berührung mit feuchter Luft in die α-Form über. Nach Fischer (B. 29, 325) ist die γ-Form zweifellos mit dem von ihm beschriebenen Rhamnose-Anhydride identisch (s. oben), das aber vollständig erst bei 122 bis 126° schmilzt, während bei 108 bis 110° nur nach andauerndem Erhitzen eine partielle Schmelzung eintritt; als Drehung fand er, wie bereits angegeben, für $c = 10$, eine Minute nach dem Lösen $\alpha_D^{20} = +31{,}5^0$, und nach 30 Minuten $+18^0$.

Die von Tanret beschriebenen Modificationen erklären, wie ersichtlich, das merkwürdige Verhalten der Rhamnose, namentlich aber die Drehungsveränderung in den verschiedenen alkoholischen Lösungen, nicht genügend, und erfordern daher noch weitere hypothetische Annahmen, z. B. Bildung besonderer Hydrate, Alkoholate, u. dgl. (s. unten).

3. Verhalten gegen Reagentien.

Wasserstoff. Durch Einwirkung nascirenden Wasserstoffes auf Rhamnose erhielt Rayman (B. 21, 2046) ein gegen 200°

siedendes Oel, ein Lakton, und eine amorphe Masse, deren Natur unaufgeklärt blieb. Näher untersucht wurde diese nur sehr langsam verlaufende Reaction erst von FISCHER und TAFEL (B. 21, 1657), sowie von FISCHER und PILOTY (B. 23, 3103). Versetzt man zehnprocentige Rhamnoselösung allmählich, unter starkem Schütteln und steter Abkühlung, mit 2,5 procentigem Natriumamalgam, wobei man während der ersten Hälfte der Zeitdauer schwach saure, während der zweiten schwach alkalische Reaction erhält, giesst die filtrirte, genau neutralisirte und im Wasserbade stark eingedickte Lösung in heissen absoluten Alkohol, und concentrirt das alkoholische Filtrat, so erhält man Krystalle, die aus Rhamnit, $C_6H_{14}O_5$, bestehen. Der Rhamnit ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether gar nicht, in Chloroform und Aceton etwas löslich, krystallisirt aus heissem Aceton in Gruppen trikliner Prismen vom Smp. 121°, ist zum Theil unsersetzt flüchtig und zeigt, auch ohne Zusatz von Borax, Rechtsdrehung, für $p = 8{,}648$ $\alpha_D^{20} = +10{,}7°$; für die halbprocentige, mit Ammonium-Molybdat versetzte Lösung fanden jedoch LOBRY DE BRUYN nnd VAN EKENSTEIN $\alpha_D = -43°$, und auf Zusatz von 2 ccm n-Schwefelsäure zu 25 ccm dieser Lösung $\alpha_D = -115°$ (R. 18, 151; Z. 49, 729). Die wässerige Lösung schmeckt sehr süss und wirkt nicht reducirend; die Oxydation mit Salpetersäure, sowie die Reduction durch Jodwasserstoff erfolgt sehr leicht, und liefert nach RAYMAN im Wesentlichen dieselben Producte wie bei der Rhamnose. Zu dieser steht der Rhamnit im Verhältnisse des Alkohols zum zugehörigen Aldehyd, seine Constitution ist daher $CH_3.(CHOH)_4.CH_2OH$.

Pentanitro-Rhamnit gewannen VIGNON und GERIN (C. r. 133, 641) als weisse Paste; er löst sich wenig in Alkohol und Aether, leicht in Aceton, und wirkt stark reducirend.

Dibenzal-Rhamnit, $C_{20}H_{22}O_5$, stellten LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN dar (R. 18, 151); er bildet weisse Krystalle vom Smp. 203°, zersetzt sich beim Kochen mit 20 Theilen n-Schwefelsäure binnen $1^1/_2$ Stunden, und zeigt für $c = 0{,}25$ bis $0{,}50$ in Chloroformlösung $\alpha_D = -55°$; 10 ccm bei 16 bis 18° gesättigter Lösung in Aceton, Chloroform und Alkohol enthalten je 70, 255 und 110 mg der Verbindung gelöst.

Dimethylen-Rhamnit, $C_6H_{10}(CH_2)_2O_5$, erhielten WEBER und TOLLENS (B. 30, 2512) in weissen Nadeln vom Smp. 138°; er löst sich ziemlich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, zeigt $\alpha_D = +9°$, und giebt ein krystallisirtes, bei 137° schmelzendes Monobenzoat.

Halogene. Das, bei der Einwirkung von Brom und Silberoxyd oder Silbercarbonat auf Rhamnose entstehende Product beschrieb RAYMAN (B. 21, 2046; C. 88, 1532) unter dem Namen Rhamno-Saccharin; als Lakton der, der Arabonsäure homologen Rhamnonsäure erkannten es WILL und PETERS (B. 21, 1814; 22, 1704), und diese, sowie SCHNELLE und TOLLENS (A. 271, 68 und Z. 42, 744; B. 23, 2992) untersuchten es näher.

Das Rhamnonsäure-Lakton, $C_6H_{10}O_5$, erhält man nach FISCHER und HERBORN (B. 29, 1962) am leichtesten, indem man eine mit 1 kg Brom versetzte Lösung von 500 g Rhamnose in drei Litern heissem Wasser unter öfterem Umschütteln drei Tage stehen lässt, das Brom in einer flachen Schale unter heftigem Rühren möglichst rasch wegkocht, zur erkalteten Flüssigkeit die (gemäss Untersuchung eines aliquoten Theiles auf Bromwasserstoff) berechnete Menge mit Wasser angeschlämmten Bleicarbonates fügt, aus dem Filtrate das Blei mit Schwefelwasserstoff, und nach dem Aufkochen den Rest des Bromwasserstoffes mit Silberoxyd fällt, das mit Knochenkohle gereinigte Filtrat bei 15 mm Druck concentrirt, und die alsbald anschiessenden Krystalle aus heissem Aceton umkrystallisirt. Aus absolutem Alkohol krystallisirt das Lakton in lockeren Stäbchen, aus Wasser und Weingeist in feinen concentrisch verwachsenen Nadeln, aus Aceton in grösseren monoklinen Krystallen, deren Axenverhältniss $a : b : c = 0{,}6873 : 1 : 1{,}2600$ ist; als Schmelzpunkt fanden RAYMAN 140°, WILL und PETERS 148°, SCHNELLE und TOLLENS 150°. In Aether ist das Lakton wenig, in Wasser und Alkohol leicht löslich, und 100 Theile Aceton nehmen nach FISCHER und HERBORN (B. 29, 1962) bei 20° 3,85 Theile auf; die wässerige Lösung reagirt schwach sauer, weil das Lakton, besonders beim Erwärmen, theilweise in die Säure übergeht. In Folge dessen ist auch das Drehungsvermögen schwer zu bestimmen; auf die Säure $C_6H_{12}O_6$ berechnet, beträgt es anfangs $\alpha_D = -35°$, später constant $-34°$; auf das Lakton $C_6H_{10}O_5$ berechnet nach RAYMAN $-39{,}06°$, nach SCHNELLE und TOLLENS $-37{,}46$ bis $-38{,}68°$. Das Lakton reducirt Kupfer- und Silberlösung, giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure nach FISCHER und HERBORN Trioxyglutarsäure, aber keine Oxalsäure, und bei der Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor eine Fettsäure, und ein bei 206 bis 212° siedendes Lakton; RAYMAN beschreibt dieses als ein höchst wohlriechendes Oel, und hält es für identisch mit dem bei der Reduction der Rhamnose entstehenden. Ein sehr angenehm nach Pomeranzenblüthen riechendes Oel hatte

schon DEHN gelegentlich seiner Untersuchung über Rhamnose bemerkt.

Rhamnonsäure-Monomethylen-Lakton, $C_6H_8(CH_2)O_5$, bildet nach WEBER und TOLLENS (B. 30, 2512; A. 299, 316) Tafeln vom Smp. 180°, zeigt $\alpha_D = -85,4°$, wirkt nicht reducirend, sättigt beim Kochen (nicht in der Kälte) ein Molecül Natron, und ergiebt dabei $C_7H_{11}NaO_6$, das Natriumsalz der Methylen-Rhamnonsäure.

Die freie Rhamnonsäure, $C_6H_{12}O_6$, erhält man durch Zerlegen des reinen Strontiumsalzes mit der äquivalenten Menge kalter Salzsäure; sie ist unbeständig, und geht beim Erhitzen der Lösung auf 100° sofort und völlig, beim Stehen allmählich und theilweise in das Lakton über; unter gegebenen Verhältnissen bildet sich daher ein bestimmter Gleichgewichtszustand zwischen Säure und Lakton aus, wobei letzteres in der Regel an Menge überwiegt. Die Drehung beträgt, zehn Minuten nach Darstellung der Lösung, $\alpha_D = -7,67°$, nach 3½ Stunden —29,28°, nach fünf bis sechs Tagen constant 29,21°; beim Erhitzen des Gemisches erhält man sofort $\alpha_D = -34,30°$, und findet nach fünf bis sechs Tagen —30,12°.

Durch Kochen des Laktones mit Calciumcarbonat entsteht das Calciumsalz der Rhammonsäure; RAYMAN erhielt es in Krystallen der Formel $(C_6H_{11}O_6)_2.Ca$, die in Wasser leicht löslich waren; nach RUFF und KOHN (B. 35, 2362) bildet es weisse luftbeständige Nadeln, ist unlöslich in Alkohol von 96 Proc. und Aether, löslich in Alkohol von 80 Proc., und wird durch Hydroperoxyd und Ferriacetat zu einer Methyl-Tetrose oxydirt. Aehnlich verhält sich das Salz $(C_6H_{11}O_6)_2.Ba$; das Salz $(C_6H_{11}O_6)_2.Sr$ enthält 7 oder 7½ sehr locker gebundene Molecüle Krystallwasser, ist löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, und bildet mikroskopische Sphärokrystalle. Auch das Salz $C_6H_{11}O_6.NH_4$, sowie das Natrium- und das Zinksalz krystallisiren, nicht aber das Kaliumsalz. Durch Eindampfen der 30 Minuten kochend erhaltenen concentrirten wässerigen Lösung des Laktones mit einem Ueberschusse von Brucin gewinnt man einen beim Erkalten erstarrenden Syrup; wäscht man aus der festen weissen Masse das Brucin mit Alkohol aus, und löst sie dann in drei Theilen siedenden Alkohols, so krystallisirt allmählich beim Erkalten das Brucinsalz, dessen lange, farblose, oft strahlig verwachsene Nadeln bei 120° sintern und bei 126° schmelzen (FISCHER und HERBORN, a. a. O.).

Rhamnonsäure-Phenyl-Hydrazid, $C_6H_{11}O_5.N_2H_2.C_6H_5$, erhielten FISCHER und MORRELL (B. 27, 390) in farblosen Blättchen, die rasch erhitzt bei 186 bis 189° unter Zersetzung schmelzen, und in kaltem Wasser und Alkohol wenig, in heissem Wasser leicht löslich sind.

Rhamnonsäure-Nitril. Das Tetracetat dieses Nitriles, $CH_3.(CHO.C_2H_3O)_4.CN$, entsteht nach FISCHER (B. 29, 1380) beim Acetyliren des Rhamnose-Oximes (s. dieses), und scheidet sich anfangs als Oel ab, das aber, besonders beim Einrühren eines Impfsplitters, rasch erstarrt; es krystallisirt in weissen Nadeln vom Smp. 69 bis 70°, ist ziemlich löslich in heissem Wasser, Aether und Benzol, wenig löslich in kaltem Alkohol und Ligroin, und sehr leicht löslich in heissem absolutem Alkohol. Beim Abbaue gemäss WOHL's Reaction ergiebt das Nitril eine Methyl-Tetrose (s. oben).

Salpetersäure. Bei Oxydation der Rhamnose mit Salpetersäure nach der Vorschrift KILIANI's (B. 21, 3006) entsteht keine Rhamnonsäure (WILL und PETERS, B. 22, 1702), sondern Kohlen-, Ameisen- und Oxalsäure, sowie eine Trioxyglutarsäure, $C_5H_8O_7$, die chemisch und krystallographisch mit der aus l-Arabinose gewonnenen l-Trioxyglutarsäure identisch befunden wurde (WILL und PETERS, B. 22, 1699). Dieser Umstand spricht entschieden gegen die Auffassung der Rhamnose als Methyl-Xylose, denn die Trioxyglutarsäure aus l-Xylose ist völlig verschieden von der aus l-Arabinose, und namentlich optisch inactiv.

Die sogenannte Isodulcitsäure, die MALIN (A. 145, 197) und RAYMAN (C. 88, 1532) aus Rhamnose erhalten haben wollten, existirt nicht, sondern war jedenfalls unreine Trioxyglutarsäure.

Oxydationsmittel. Bei der Oxydation von Rhamnose mit Hydroperoxyd und Eisenoxydulsalzen wird nach MORRELL und CROFTS (S. 77, 1219) viel Rhamnoson gebildet, das identisch mit dem aus Rhamnose-Osazon gewonnenen ist (s. unten).

Silberoxyd oxydirt zu Aldehyd oder Essigsäure, und zwar entsteht von dieser je ein Molecül auf jedes Molecül Rhamnose (HERZIG, M. 12, 177); es ist dies ein wichtiger Beweis für das Vorhandensein einer Methylgruppe, das übrigens auch durch den Eintritt der LIEBEN'schen Jodoform-Reaction bezeugt wird (RAYMAN, a. a. O.).

Schwefelsäure, Salzsäure u. s. f. Durch Destillation von Rhamnose mit Schwefelsäure entsteht viel δ-Methylfurol (TOLLENS und BIELER, A. 258, 110; MAQUENNE, C. r. 106, 603;

HILL und JENNINGS, Am. 15, 159; VOTOČEK, Z. B. 23, 229 und B. 30, 1195), durch Kochen mit Salzsäure viel Humus und Ameisensäure, aber keine Spur Lävulinsäure (RAYMAN, Bl. II, 47, 760; SCHNELLE und TOLLENS, a. a. O.).

Alkalien. Beim Erwärmen mit Alkalien oder Barytwasser färbt sich die Rhamnose gelb und wird zersetzt; das Reductionsvermögen nimmt dabei sofort ganz erheblich zu (DEHN, a. a. O.).

4. Gährung.

Nach übereinstimmenden Versuchen von SCHÜTZENBERGER, DEHN, WILL, LIEBERMANN, FISCHER und THIERFELDER (B. 27, 2031), LINDNER (C. 1901, 56 und 404), und KOZAI (Chz. 24, R. 494), ist die Rhamnose der alkoholischen Gährung vollkommen unfähig. Mit verschiedenen Schimmelpilzen der Gattungen Penicillium, Mucor, Amylomyces und Botrytis erfolgt nach BEHRENS (C. 98 b, 127), sowie SITNIKOFF und ROMMEL (Bl. Ass. 18, 1049) ebenfalls keine Gährung, sondern es findet nur Assimilation und Verbrennung statt.

Auch für die meisten Spaltpilze, selbst für jene, die z. B. nach HENNEBERG (Ö. 30, 1065) Arabinose und Xylose angreifen, ist Rhamnose schwer vergährbar (BOKORNY, Pf. 66, 114); einige der gewöhnlichen Milchsäurefermente, sowie der l-Milchsäure-Bacillus, den TATE (S. 64, 1263) auf reifen Birnen entdeckte, vergähren sie aber, und zwar liefern hierbei je 9 Mol. Rhamnose 4 Mol. inactive (nicht Links-) Milchsäure und 5 Mol. Essigsäure.

Nach BENDIX (Z. ang. 1900, 302) bewirken einige in der Presshefe und in den menschlichen Fäces vorkommende Bacterien theilweise Vergährung, nicht aber der Cholera- und Typhus-Bacillus; PROSKAUER hingegen beobachtete mittelst des letzteren Vergährung, die ohne jede Bildung von Säure verlief (C. 97, 329). Der Bacillus thermophilus von LAXA (Z. B. 23, 279) ergiebt Kohlensäure und Milchsäure, die Oxydationsgährung mittelst der meisten jener Bacterien, die auch auf d-Glykose einwirken (s. diese), Oxalsäure.

5. Die Verbindungen der Rhamnose.

Rhamnose-Trinitrat, $C_6H_9(NO_2)_3O_5$, erhielten DEHN, sowie HLASIWETZ und PFAUNDLER (a. a. O.) durch Einwirken von Salpeter-Schwefelsäure auf Rhamnose als amorphe Masse, die

gegen 100° schmilzt, in Wasser unlöslich, in Aether löslich ist, und durch Schlag zum Explodiren gebracht wird.

Rhamnose-Tetranitrat, $C_6H_8(NO_2)_4O_5$, entsteht nach dem, schon weiter oben beschriebenen Verfahren von WILL und LENZE (B. 31, 68); aus heissem Alkohol krystallisirt es in derben, rhombisch-hemiëdrischen Spiessen und Stäben, aus Methylalkohol in dicken farblosen Prismen, die bei 135° schmelzen, bei 136° unter Gasentwickelung lebhafte Zersetzung erleiden, beim Stehen anscheinend nur oberflächlich verwittern, thatsächlich jedoch unter Bildung von Oxalsäure zu zerfallen beginnen, sich aber immerhin selbst bei 50° 30 Tage lang beständig erweisen. Das Nitrat ist leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Aceton und Eisessig, zeigt $\alpha_D^{20} = -68{,}4^0$ (für $c = 2{,}3$ in Methylalkohol) und reducirt heisse FEHLING'sche Lösung.

Rhamnose-Chlorhydrin. Die Existenz dieser Verbindung erwähnt FISCHER (N. Z. 31, 70).

Rhamnose-Acetate und -Benzoate. Durch Acetyliren unter verschiedenen Mengenverhältnissen erhielt RAYMAN (a. a. O.) Gemische von Mono-, Di- und Triacetat, sowie ein amorphes, harziges Tetracetat; durch Behandeln mit Benzoylchlorid bilden sich ein Tri- und ein Tetra-Benzoat, die beide gut krystallisiren.

Acetochlor-Rhamnose. Diese Verbindung erwähnt VOTOČEK (Z. B. 25, 506); sie ist amorph, und giebt mit Phenolkalium ein amorphes Phenol-Rhamnosid.

Rhamnose-Alkoholate. Beim Erwärmen, insbesondere beim Kochen mit Alkohol unter Rückflusskühlung, scheint die Verbindung

$$C_5H_{11}O_4 . CH{<}^{O . C_2H_5}_{OH},$$

und ebenso mit Amylalkohol die Verbindung

$$C_5H_{11}O_4 . CH{<}^{O . C_5H_{11}}_{OH}$$

zu entstehen, die einen farblosen, in Aether löslichen Syrup bildet; wahrscheinlich geht Rhamnose schon beim Lösen theilweise in die betreffenden Alkoholate über, deren Existenz die eigenthümlichen optischen Eigenschaften der alkoholischen Lösungen erklären könnte (RAYMAN, B. 21, 2046). Bestätigt wird diese Vermuthung durch die Versuche von PĂRIŻEK und SULE (B. 26, 1408), die mittelst der sogenannten Siedemethode nachwiesen, dass sich in siedenden alkoholischen und methylalkoholischen Rhamnose-Lösungen Verbindungen vom Moleculargewichte

$C_6H_{13}(C_2H_5)O_6$ und $C_6H_{13}(CH_3)O_6$ gelöst befinden, während die isopropylalkoholische Lösung, die auch keine Differenz der Drehung aufweist, unveränderte Rhamnose enthält; OSTWALD (Z. Ph. 12, 687) erklärt jedoch die gezogenen Schlüsse für irrthümlich. Die Rhamnosealkylate sind in alkoholischer Lösung beständig, während Rhamnosehydrat, z. B. durch Amylalkohol, dissociirt wird, indem Wasser abdestillirt (SULE, B. 27, 594).

Methyl-Rhamnosid, $C_7H_{14}O_5$. Erwärmt man einen Theil wasserfreier Rhamnose mit fünf Theilen Methylalkohol, der 25 Proc. Salzsäuregas enthält, 40 Stunden auf 100°, behandelt mit Silbercarbonat und Knochenkohle, dampft ein, löst den Syrup in fünf Volumen Essigester, und lässt 12 Stunden stehen, so scheidet sich Methyl-Rhamnosid in grossen, farblosen, bitter schmeckenden Krystallen vom Smp. 108 bis 109° ab, die nach REUTER dem rhombischen Systeme angehören, und das Axenverhältniss 0,6206 : 1 : 0,5637 besitzen (C. 99b, 179); es ist in kleinen Mengen unzersetzt destillirbar, zeigt für $c = 9,1$ die Drehung $\alpha_D^{20} = -62,5°$, und löst sich leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aether (FISCHER, B. 26, 2400 und 28, 1158).

Aethyl-Rhamnosid, $C_6H_{11}(C_2H_5)O_5$, gewinnt man, indem man eine erkaltete Lösung von einem Theile Rhamnose in einem Theile absoluten Alkohols unter Abkühlung mit sechs Theilen gesättigter alkoholischer Salzsäure mischt, nach 12 Stunden in zwei bis drei Theile Eiswasser eingiesst, mit Natronlauge übersättigt, nach einer Stunde genau mit Salzsäure neutralisirt, im Vacuum zum Syrup concentrirt, diesen mit kaltem, absolutem Alkohol auslaugt, das Filtrat eindickt, die absolut alkoholische Lösung des Rückstandes mit trockenem Aether versetzt, bis keine Fällung mehr entsteht, und das Filtrat verdunstet. Es ist ein zäher, in absolutem Aether völlig löslicher Syrup, schmeckt sehr bitter, lässt sich bei 12 bis 15 mm Druck destilliren, wirkt nicht reducirend, und wird durch Säuren leicht hydrolysirt, durch Invertin und Emulsin aber nicht angegriffen (FISCHER, B. 26, 2400, und 27, 2985; N. Z. 31, 70). In alkoholischer Lösung zeigt es Linksdrehung (SULE, B. 27, 595).

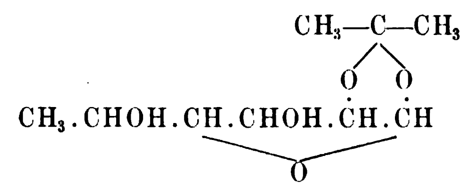
Dimethyl-Rhamnose scheint bei der Hydrolyse des Dimethyl-Aceton-Rhamnosides abgespalten zu werden (s. unten).

Rhamnose-Aethyl-Mercaptal entsteht ebenso wie die entsprechende Verbindung der l-Arabinose; es bildet glänzende feine Nadeln oder Blättchen vom Smp. 135 bis 137°, und löst

sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser (Fischer, B. 27, 678).

Rhamnose-Benzyl-Mercaptal, $C_6H_{12}O_4(S.CH_2.C_6H_5)_2$, krystallisirt in rhombischen Tafeln vom Smp. 125°, und löst sich in zehn Theilen absolutem Alkohol (Lawrence, B. 29, 548; N. Z. 36, 135).

Aceton-Rhamnosid. Schüttelt man einen Theil fein gepulverte wasserfreie Rhamnose mit 20 Theilen reinstem, trockenem, 0,2 Proc. Salzsäure enthaltendem Aceton 10 bis 15 Minuten bei Zimmertemperatur, dampft das mit Silbercarbonat und Thierkohle behandelte Filtrat auf dem Wasserbade ein, laugt den Syrup mit zehn Theilen trockenem Aether aus (wobei Reste des Zuckers zurückbleiben), verdunstet, zieht den Rückstand nochmals mit fünf Theilen Aether aus, fügt der Lösung ein Volumen Ligroin zu, giesst vom ausfallenden Syrupe sofort ab, und lässt die Flüssigkeit stehen, so krystallisirt das Aceton-Rhamnosid, und die eingedickte Mutterlauge ergiebt bei analoger Behandlung noch eine zweite Krystallisation. Aus wenig heissem Aether, unter Ligroinzusatz (bis zur beginnenden Trübung) umkrystallisirt, bildet es schöne, klare, oft sternförmig gruppirte Prismen von bitterem Geschmacke, die bei 90 bis 91° schmelzen, in kleiner Menge erhitzt schon unterhalb 100° sublimiren, bei 1 mm Druck fast unzersetzt destilliren, und sich in Wasser, Alkohol und Aether leicht, in Ligroin nur wenig lösen. Die Verbindung hat die Formel und Moleculargrösse $C_9H_{16}O_5$, und vielleicht eine der nachstehenden Constitutionen:



oder:

$$CH_3.CHOH.\underbrace{CH.(CHOH)_2.CH}_{O}.O.C{<}^{CH_3}_{CH_2}.$$

Sie zeigt die Drehung $\alpha_D^{20} = + 17{,}5^0$ (für $c = 8{,}3$), wirkt nicht reducirend, wird bei einstündigem Kochen mit 10 Theilen Salzsäure von 0,1 Proc. völlig hydrolysirt, von Emulsin und Hefeninfusion aber nicht verändert (Fischer, B. 28, 1162; N. Z. 34, 181).

Behandelt man Aceton-Rhamnosid in Acetonlösung mit Jod-

methyl und Silberoxyd, so erhält man nach PURDIE und IRVINE (N. 86, 191; Pr. S. 19, 192) ein Dimethyl-Derivat als farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die unter 11 mm Druck bei 115 bis 118° siedet, in fast allen organischen Solventien leicht löslich ist, für $c = 5$ in Acetonlösung $\alpha_D = -24{,}64°$ zeigt, kaum reducirend wirkt, und bei der Hydrolyse anscheinend Aceton und Dimethyl-Rhamnose giebt.

Rhamnose-Monoformal oder Monoformal-Methylen-Rhamnosid bildet nach LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN (R. 22, 159) weisse Krystalle vom Smp. 76°, und zeigt in wässeriger Lösung für $c = 0{,}4$ $\alpha_D = -18°$.

Rhamnose-Benzaldehyd scheint, nach den nämlichen Forschern, dem Formal ähnlich zu sein, und ist ein linksdrehender Syrup (Amst. Akad. 1900, 373).

Rhamnose-Imin. Aus einer Lösung von 3 g Rhamnose in 10 ccm methylalkoholischem Ammoniak scheidet sich binnen fünf bis acht Tagen allmählich, und beim Schütteln oft unter sofortiger Erstarrung, die Verbindung $(C_6H_{13}NO_4)_2 + CH_3OH$ ab, die schon bei schwachem Erwärmen im Vacuum den Methylalkohol, zugleich aber unter Zersetzung auch Ammoniak abgiebt. Das reine Imin, $C_6H_{13}NO_4$, krystallisirt aus absolutem Methylalkohol in weissen Nadeln, die bei 116° schmelzen und sich schon vorher etwas zu zersetzen beginnen; es ist sehr löslich in Wasser, zeigt $\alpha_D = +38°$, zersetzt sich langsam beim Stehen der wässerigen Lösung, und wird durch verdünnte Säuren in Ammoniak und Rhamnose zerlegt. Löst man diese Zuckerart in alkoholischem Ammoniak, so scheidet sich die Verbindung $(C_6H_{13}NO_4)_2 + C_2H_6O$ ab, die schon bei 80° im Vacuum Alkohol und Ammoniak verliert, jedoch über mit Alkohol befeuchtetem Aetzkali und weiterhin über Schwefelsäure unzersetzt getrocknet werden kann; sie krystallisirt aus absolutem Alkohol in weissen Nadeln; ist leicht löslich in Wasser, zeigt $\alpha_D = +28°$, erweist sich in festem und gelöstem Zustande ziemlich unbeständig, und hinterlässt schon beim Eindampfen der Lösung fast nur Rhamnose (LOBRY DE BRUYN und VAN LEENT, R. 14, 134; B. 28, 3082).

Rhamnose-Oxim erhält man nach FISCHER (B. 29, 1380) in 90 Proc. übersteigender Ausbeute, wenn man Lösungen von 77 g salzsaurem Hydroxylamin in 25 ccm heissem Wasser und von 25 g Natrium in 300 ccm absolutem Alkohol vereinigt, im erwärmten Filtrate 182 g gepulvertes, krystallisirtes Rhamnosehydrat auflöst, die klare Lösung abkühlt, und mit einem Glas-

stabe reibt. Das Rhamnose-Oxim, $C_6H_{12}O_4.NOH$, bildet farblose Tafeln vom Smp. 128°, ist unlöslich in Aether, wenig löslich in absolutem Alkohol, sehr löslich in Wasser, und zeigt eine anfängliche Drehung von etwa $\alpha_D^{20} = + 7°$, die nach 20 Stunden constant $\alpha_D^{20} = + 13{,}7°$ wird (Jacobi, B. 24, 699).

Rhamnose-Anilid, $C_6H_{12}O_4N.C_6H_5$, erhielten Rayman und Kruis in Form weisser Krystalle vom Smp. 118°, die in Aceton wenig löslich sind, und Rechtsdrehung besitzen; p-Toluidin, sowie m-Nitranilin verbinden sich ebenfalls mit Rhamnose.

Rhamnose-Thio-Semicarbazon gleicht völlig der analogen Verbindung der l-Arabinose (Neuberg und Neimann, B. 35, 2056).

Rhamnodiazin, $C_{18}H_{32}O_8N_2$, entsteht durch Einwirkung von 2 Mol. Ammoniak und 2 Mol. Acetessigäther (in Methylalkohol gelöst) auf 1 Mol. Rhamnose, und scheint Rhamnose-β-Diimidobuttersäure-Aethyläther, also

$$C_5H_{11}O_4.CH\left(N = C{<}{CH_3 \atop CH_2}COO.C_2H_5\right)_2$$

zu sein; Eisessig spaltet Rhamnose ab, alkoholische Salzsäure bildet einen schön krystallisirenden Körper, $C_{14}H_{22}N_2O_7$ (Rayman, B. 22, 304; Rayman und Pohl, B. 22, 3247).

Rhamnose-Phenyl-Hydrazon. Beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Rhamnose und Phenylhydrazin, oder bei mehrstündigem Stehen einer Mischung von einem Theile Rhamnose, einem Theile kaltem Wasser, und einem Theile Phenylhydrazin, scheidet sich das Hydrazon, $C_6H_{12}O_4.N_2H.C_6H_5$, ab; es krystallisirt in farblosen, feinen Blättchen, die bei 159° ohne Gasentwickelung schmelzen, ist in kaltem Wasser (in 80 Theilen) und in Alkohol, nicht aber in Aether löslich, und zeigt Rechtsdrehung, $\alpha_D^{20} = + 54{,}2°$, ohne Multirotation. Mit frisch bereiteter Rhamnoselösung wird dieser Werth schon nach 20 Minuten erreicht, die Reaction erfolgt also quantitativ, und ist sogar schon nach wenigen Minuten zu über drei Vierteln vollendet; hat aber die Lösung des Zuckers vorher 12 Stunden gestanden, so erreicht man die Enddrehung erst nach 30 Minuten, die Reaction verläuft also langsamer, vermuthlich weil sich ein Hydrat gebildet hat (Fischer und Tafel, B. 20, 2566; Jacobi, A. 272, 170; Rayman, Bl. II, 47, 668).

Tanret fand die Drehung des Hydrazones für die Lösung in Alkohol von 80 Proc. $\alpha_D = + 27°$, für die in mit Wasser ge-

sättigtem Essigester $\alpha_D = + 30^0$ (Bl. III, 27, 392); vielleicht liegt hier eine isomere Form vor.

Beim Destilliren des Hydrazones mit Salzsäure nach TOLLENS erhält man in gleicher Weise Methylfurol wie aus der Rhamnose selbst (VOTOČEK, Chz. 26, R. 141).

Rhamnose-Bromphenyl-Hydrazon, $C_6H_{12}O_4.N_2H.C_6H_4Br$, schmilzt nach NAUMANN bei 160°, und ist in heissem Wasser löslich.

Rhamnose-α-Methylphenyl-Hydrazon stellten LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN, ebenso wie die folgenden Verbindungen, auf die bei der l-Arabinose beschriebene Weise dar (R. 15, 226); es bildet weisse Krystalle vom Smp. 124°, ist wenig löslich in Wasser und absolutem Alkohol, leicht löslich in absolutem Methylalkohol, und zeigt, in diesem gelöst, für $c = 0{,}5$ und $c = 4$ die Drehungen $\alpha_D = - 0{,}3$ und $- 0{,}7^0$.

Rhamnose-α-Aethylphenyl-Hydrazon krystallisirt in hellgelben Nadeln vom Smp. 123°, ist in Wasser wenig, in absolutem Methylalkohol leicht löslich, und zeigt in dieser Lösung die Drehung $\alpha_D = - 11{,}6^0$.

Rhamnose-α-Amylphenyl-Hydrazon fällt in hellbraunen Krystallen vom Smp. 99° aus; Wasser nimmt es schwierig auf, absoluter Alkohol leichter (100 ccm 6,5 g), absoluter Methylalkohol sehr leicht; in letzterem gelöst zeigt es $\alpha_D = - 6{,}4^0$.

Rhamnose-α-Allylphenyl-Hydrazon scheidet sich in hellgelben Nadeln vom Smp. 135° ab, ist in Wasser kaum, in absolutem Methylalkohol leicht löslich, und zeigt in eisessigsaurer Lösung keine deutliche Drehung.

Rhamnose-α-Benzylphenyl-Hydrazon bildet hellgelbe Krystalle vom Smp. 121°; Wasser nimmt es kaum auf, absoluter Alkohol leichter (100 ccm 6,7 g), absoluter Methylalkohol noch leichter (100 ccm 15,4 g); die Drehung in absolut alkoholischer Lösung ist $\alpha_D = - 6{,}4^0$, die in eisessigsaurer $\alpha_D = - 2{,}1^0$.

Rhamnose-Diphenyl-Hydrazon, $C_6H_{12}O_4.N_2(C_6H_5)_2$, erhält man, indem man einen Theil Rhamnose in möglichst wenig Wasser löst, eine alkoholische Lösung von 1,5 Theilen Diphenylhydrazin und soviel Wasser oder Alkohol zufügt, dass eine klare Mischung entsteht, zwei Stunden im Wasserbade unter Rückflusskühlung erhitzt, hierauf den Alkohol verdampft, und Aether zusetzt; es bildet kleine Prismen vom Smp. 134°, und ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, aber unlöslich in Aether (STAHEL, A. 258, 242).

Rhamnose-β-Naphtyl-Hydrazon krystallisirt nach LOBRY DE BRUYN in braunen Nadeln vom Smp. 170°, ist in Wasser und Alkohol von 96 Proc. schwer löslich (in 100 ccm 0,20 bezw. 0,44 g), und in absolutem Methylalkohol leicht löslich; die Drehung der absolut alkoholischen Lösung beträgt $\alpha_D = + 8{,}4^0$, die der eisessigsauren $\alpha_D = - 11{,}8^0$.

Rhamnose-Phenyl-Osazon, $C_6H_{10}O_3(N_2H.C_6H_5)_2$, scheidet sich nach FISCHER und TAFEL (B. 20, 1091), WILL (B. 20, 1186), und FISCHER (B. 22, 97) beim Erwärmen von Rhamnose mit Phenylhydrazin binnen 15 bis 20 Minuten in reichlicher Menge aus. Es bildet schöne gelbe Nadeln, die namentlich aus Benzol in regelmässigen Sternen anschiessen, und bei 180° unter Zersetzung und Gasentwickelung schmelzen; in kaltem und heissem Wasser ist es unlöslich, in Aether und Benzol wenig, in heissem Alkohol und in Eisessig ziemlich, und in Aceton leicht löslich; FEHLING'sche Lösung reducirt es beim Kochen. Durch starke Säuren wird es in Phenylhydrazin und das bisher noch nicht näher untersuchte Rhamnoson gespalten (FISCHER, B. 22, 97), dessen directe Entstehung bei der Oxydation der Rhamnose schon weiter oben erwähnt wurde. In Pyridin-Alkohol gelöst, zeigt das Osazon, unter den oben bei der l-Arabinose erwähnten Bedingungen, Rechtsdrehung von $+ 1^0\ 24'$ (NEUBERG, B. 32, 3384).

Eine von RAYMAN beschriebene Phenylhydrazin-Verbindung $C_{30}H_{32}N_4O_7$ existirt nicht, und war vermuthlich unreines Rhamnosazon. Identisch mit Rhamnosazon ist nach FISCHER und HERBORN (B. 29, 1961) auch das Osazon der Isorhamnose (s. unten).

Rhamnose-p-Nitrophenyl-Osazon, $C_{18}H_{20}O_7N_6$, erhielt FEIST (B. 33, 2099) durch kurzes Erwärmen von einem Theile Rhamnose mit vier Theilen des in verdünnter Salzsäure gelösten Hydrazines im Wasserbade; aus Alkohol krystallisirt es in mikroskopischen zinnoberrothen Nadeln, die bei 208° unter Zersetzung schmelzen, und sich schon beim Trocknen braunroth färben; in Alkohol ist es schwer löslich, in Natronlauge löst es sich leicht mit tiefblauer Färbung, die bei schwachem Erwärmen dunkelviolett wird.

Rhamnose-Cyanhydrin. Rhamnose vereinigt sich mit Blausäure zu einem sehr unbeständigen Cyanhydrine, das das Nitril der Rhamnosecarbonsäure oder α-Rhamnohexonsäure ist, und mittelst Barythydrates in deren Baryumsalz übergeführt werden kann (FISCHER und TAFEL, B. 21, 1657; WILL und PETERS,

B. 21, 1813). Die aus diesem Salze mittelst Schwefelsäure abgeschiedene freie α-Rhamnohexonsäure, $C_7H_{14}O_7$ oder $CH_3.(CHOH)_5.COOH$, ist sehr unbeständig und geht beim Abdampfen der Lösung in das Lakton $C_7H_{12}O_6$ über; sie liefert aber ein, in kleinen Blättchen vom Smp. 210 bis 215° schön krystallisirendes Hydrazid, $C_7H_{13}O_6.N_2H_2.C_6H_5$, das in kaltem Wasser wenig (in 72 Theilen bei 17°), in heissem ziemlich löslich ist (FISCHER und PASSMORE, B. 22, 2728; FISCHER und MORRELL, B. 27, 382). Das krystallisirte Natriumsalz zeigt für $c = 4{,}2$ $\alpha_D = +6°$ (VAN EKENSTEIN und JORISSEN, Z. Ph. 21, 383), das Calciumsalz $(C_7H_{13}O_7)_2.Ca$ ist gummös, das Baryumsalz $(C_7H_{13}O_7)_2.Ba$ bildet weisse Krystalle, die sich in heissem Wasser leicht, in kaltem etwas, in Alkohol gar nicht lösen; das basische Bleisalz wird aus heissen Lösungen des Laktones, der Säure, oder ihrer Salze, durch Bleiessig als weisser Niederschlag ausgeschieden, und das Cadmiumsalz $(C_7H_{12}O_7)_2.Cd$ krystallisirt beim Erkalten einer vierprocentigen Lösung der Säure, die man 30 Minuten mit einem Theile Cadmiumhydroxyd gekocht, zuletzt mit Kohlensäure behandelt, und siedend filtrirt hat, in farblosen, glänzenden Blättchen, die sich in 271 Theilen kaltem und in 20 Theilen siedendem Wasser, nicht aber in Alkohol lösen. Beim Concentriren einer mit Brucin gekochten verdünnten wässerigen Lösung der Säure krystallisirt auch ein Brucinsalz in weissen, in Wasser und heissem Alkohol leicht löslichen Warzen vom Smp. 120 bis 123°. — Das Lakton, $C_7H_{12}O_6$, krystallisirt in schönen, weissen Nadeln, die bei 162° sintern und bei 168° schmelzen, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht aber in Aether, zeigt für $c = 10$ $\alpha_D^{20} = +83{,}8°$ nach FISCHER und PILOTY (B. 23, 3102), für $c = 6{,}4$ $\alpha_D = +86°$ nach VAN EKENSTEIN und JORISSEN (a. a. O.), giebt keine Methylenverbindung (WEBER und TOLLENS, B. 30, 2512), und liefert, mit Jodwasserstoff reducirt, hauptsächlich Normal-Heptylsäure; hieraus geht mit Bestimmtheit hervor, dass die Rhamnohexonsäure eine normale Kohlenstoffkette enthält (FISCHER und TAFEL, B. 21, 2173). Die gemässigte Reduction des Laktones mit Natriumamalgam führt, nach der Gleichung $C_7H_{12}O_6 + H_2 = C_7H_{14}O_6$, zu einer neuen Zuckerart $CH_3.(CHOH)_5.COH$, der α-Rhamnohexose, die bei den Hexosen beschrieben werden wird (FISCHER, B. 23, 936; Z. 40, 744; FISCHER und PILOTY, B. 23, 3102 und 3827).

Bei der Oxydation des α-Rhamnohexonsäure-Laktones mit zwei Theilen Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1,2, bei 40 bis 45°, erhält man, neben anderen nicht näher untersuchten Pro-

ducten, unter Abspaltung der Methylgruppe eine grössere Menge gewöhnlicher Schleimsäure (FISCHER und MORRELL, B. 27, 382); auf diese wird bei der Beschreibung der d-Galaktose des Näheren eingegangen werden. Beim Erhitzen mit Isatin und Schwefelsäure auf 115 bis 130° ergiebt das Lakton eine weinrothe Lösung, die ein charakteristisches Absorptionsspectrum zeigt (YODER und TOLLENS, B. 34, 3461).

Eine stereoisomere β-Rhamnohexonsäure entsteht nach FISCHER und MORRELL (a. a. O.) durch Umlagerung der α-Säure: Man erhitzt 100 g des α-Laktones mit 80 g Pyridin und 500 g Wasser vier Stunden auf 150 bis 155°, neutralisirt das mit einem Volumen Wasser verdünnte, und mit 100 g reinem Barythydrat bis zum Entweichen allen Pyridins gekochte Filtrat mit Kohlensäure, entfärbt mit Knochenkohle, und concentrirt, wobei die Hauptmenge der unverändert gebliebenen α-Säure auskrystallisirt. Ihre Reste entfernt man, indem man aus der mit Wasser verdünnten, kochenden Mutterlauge den Baryt genau mit Schwefelsäure ausfällt, die mit Knochenkohle entfärbte Lösung 30 Minuten mit überschüssigem Cadmiumhydroxyd kocht, nach halbstündigem Durchleiten von Kohlensäure siedend filtrirt, das Filtrat nach 12stündigem Stehen zum dünnen Syrupe einengt, und diesen nochmals 24 Stunden stehen lässt. Die Mutterlauge enthält nun das Cadmiumsalz der β-Rhamnohexonsäure, das aber nicht krystallisirt, in Wasser und Alkohol von 70 Proc. leicht löslich, in absolutem Alkohol unlöslich ist, und sich zur Reindarstellung der Säure nicht eignet. Man zerlegt daher seine Lösung mit Schwefelwasserstoff, kocht die zehnprocentige Lösung der in Freiheit gesetzten Säure mit überschüssigem Brucin, concentrirt, und lässt 12 Stunden stehen, rührt die halbfeste Masse mit kaltem, absolutem Alkohol an, filtrirt, trocknet auf Thonplatten, löst in heissem, absolutem Alkohol, entfernt das überschüssige Brucin durch Fällen mit Aether, löst in zehn Theilen heissem, absolutem Alkohol, und lässt einige Tage stehen. Das reine, nunmehr auskrystallisirende Brucinsalz zerlegt man mit einem Ueberschusse heissen concentrirten Barythydrates, verdampft das Filtrat zur Trockne, entfernt Reste Brucin durch Auskochen mit absolutem Alkohol, löst das Baryumsalz in Wasser, zerlegt genau mit Schwefelsäure, und dampft das mit Knochenkohle entfärbte Filtrat zum Syrupe ein. Es krystallisirt ein Gemisch von etwas freier Säure und Lakton, das man durch Auskochen mit 20 Theilen Aceton reinigt und umkrystallisirt.

Die freie β-Rhamnohexonsäure ist unbeständig, ihr Calcium-, Baryum- und Cadmiumsalz sind amorph, und ein Bleisalz lässt sich durch Fällen mit zweifach-basischem Bleiacetat nicht darstellen; das Brucinsalz bildet krystallinische, kugelige Aggregate vom Smp. 114 bis 118°, und löst sich sehr leicht in Wasser, etwas in Aceton, aber fast gar nicht in Aether; das Phenyl-Hydrazid, $C_7H_{13}O_6 . N_2H_2 . C_6H_5$, krystallisirt, nach halbstündigem Kochen mit Phenylhydrazin im Wasserbade, in feinen glänzenden Blättchen, die bei 160° sintern und rasch erhitzt bei 170° unter Gasentwickelung schmelzen, und löst sich leicht in Wasser, wenig in heissem Alkohol, und sehr wenig in heissem Aceton (in 200 Theilen).

Das β-Lakton, $C_7H_{12}O_6$, das sich auch direct durch Eindampfen der mit Schwefelwasserstoff zerlegten Lösung des Cadmiumsalzes gewinnen lässt, bildet farblose, glänzende Platten vom Smp. 134 bis 138°, löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, und zeigt Rechtsdrehung, $\alpha_D^{20} = +43{,}34^\circ$. Beim Erhitzen mit Pyridin geht es zum Theil wieder in das stereoisomere α-Lakton über, bei der Reduction mit Natriumamalgam in saurer Lösung ergiebt es β-Rhamnohexose (s. diese), und bei der Oxydation mit Salpetersäure, unter Abspaltung der Methylgruppe, die l-Taloschleimsäure (s. bei l-Talose).

Natrium-Rhamnosat erhielten LIEBERMANN und HENNEBERG (B. 12, 1186), sowie SCHUNCK und MARCHLEWSKI (A. 278, 349) durch Fällen einer absolut alkoholischen Rhamnoselösung mit Natriumalkoholat, als krystallinisches, nicht luftbeständiges Pulver, dem die Formel $C_6H_{12}O_6Na_2$ zukommt.

Blei-Rhamnosat scheidet sich nach denselben Forschern aus, wenn man alkoholische Lösungen von Rhamnose und Bleizucker mischt.

Baryum- und Strontium-Rhamnosate lassen sich auf dem, bei der l-Arabinose und der l-Xylose zum Ziele führenden Wege nicht darstellen (SULEIMAN, Chz. 22, R. 55).

6. Nachweis und Bestimmung der Rhamnose.

a) Rhamnose allein.

Reine Rhamnose reducirt beim Kochen sofort Kupfer-, Wismuth-, Quecksilber- und ammoniakalische Silberlösung, bildet aus Pikrinsäure Pikraminsäure, reagirt aber nicht mit fuchsin-

schwefliger Säure (RAYMAN, Bl. II, 47, 668; B. 21, 2046). Mit Schwefelsäure und α-Naphtol giebt sie eine violettblaue, mit Thymol eine carmoisinrothe Färbung (RAYMAN, a. a. O.); die Färbungen mit Phloroglucin, Orcin u. s. f., gleichen ganz jenen des Traubenzuckers (MOLISCH, M. 22, 690), auch wirkt eisenchloridhaltige Orcinlösung nach BIAL (Chz. 26, R. 92 und 143) in gleicher Weise ein wie bei l-Arabinose (s. oben). Bei Einhaltung der Vorschrift von MAQUENNE (C. r. 112, 799) scheidet 1 g Rhamnose 0,15 g Osazon ab.

Der Nachweis von Rhamnose im Harne ist nach JAKSCH (Z. f. Heilkunde 27, 267) schwierig und unsicher, da sowohl die TOLLENS'sche Absatzmethode, als auch die Osazonprobe zu undeutlich bezw. unempfindlich sind, und mit alkalischer Wismuth- oder Kupferlösung nur langsame und unvollständige Fällungen erfolgen, die zudem schwer filtrirbar sind.

Die quantitative Bestimmung der Rhamnose kann mittelst FEHLING'scher Lösung geschehen, wobei eine Kochzeit von drei Minuten genügt (WILL, B. 18, 1311); 10 ccm dieser Lösung entsprechen nach WILL 0,0522, nach LIEBERMANN und HÖRMANN 0,0523, nach RAYMAN und KRUIS 0,0524, nach BEREND 0,0526, nach HLASIWETZ und PFAUNDLER 0,0530 g Rhamnose; 20 ccm KNAPP'scher Quecksilberlösung entsprechen nach BEREND 0,0542 g des Zuckers.

Einige genauere Versuche stellte RAYMAN (Bl. II, 48, 632) an; hiernach ergeben 43,55, 65,4, 87,1, 130,0 mg Rhamnose-Anhydrid, oder 49,95, 75,0, 99,9, 150,0 mg Rhamnosehydrat, 77,7, 117,4, 160,0, 238,8 mg metallisches Kupfer.

Wie die Pentosen und Pentosane aus dem, bei der Destillation mit Säuren entstehenden Furol, so lassen sich auch die Methylpentosen und Methylpentosane aus dem Methylfurol quantitativ bestimmen; die Destillation wird genau so vorgenommen, wie dies bei der l-Arabinose beschrieben wurde. Nach VOTOČEK (B. 30, 1195; Z. B. 23, 229) ist die Ausbeute an Methylfurol von der Menge des anwesenden Zuckers abhängig, und sinkt in fast regelmässiger Weise mit dem Steigen dieser Menge, so dass z. B. 0,5877, 0,6186, 0,9115, 1,3516 und 1,8048 g wasserfreier Rhamnose 39,8, 39,6, 38,1, 37,1 und 33,7 Proc. Methylfurol ergeben. Das Condensationsproduct aus Methylfurol und Phloroglucin lässt sich im Wasserstoffstrome bei 110° rasch und unzersetzt trocknen.

b) Rhamnose neben Arabinose oder Xylose.

Durch die Farbenproben mit Orcin, Phloroglucin, u. s. f., lässt sich Rhamnose, falls zugleich Arabinose, oder auch nur wenig Xylose anwesend ist, nicht mehr sicher erkennen; es empfiehlt sich in solchen Fällen, die Xylose als Baryumverbindung zu fällen, und die Rhamnose im Filtrate nachzuweisen, oder auch mit FEHLING'scher Lösung zu bestimmen, wobei die Ergebnisse aber wenigstens um 1 oder 2 Proc. zu hoch ausfallen; die Trennung von der Arabinose gelingt auf diese Weise nicht so sicher, da deren Baryumverbindung viel löslicher als die der Xylose ist (SULEIMAN, C. 1900, 804).

Um Rhamnose neben anderen Pentosen, sowie um Methylpentosane neben Pentosanen zu bestimmen, misst man nach CHALMOT (Am. 15, 276) zunächst die Menge des Furols colorimetrisch, was leicht möglich ist, da nur das Furanilin ein intensiv rothes Acetat giebt, während das des Methylfurols gelb ist, und daher nicht stört; lässt man aber sodann die Lösung der Acetate einige Tage im Lichte stehen, so wird nur das des Furanilins zersetzt, und wenn man nun ein bis zwei Tropfen Salzsäure zugiebt, so entsteht das gleichfalls intensiv rothe Chlorhydrat des Methylfuranilins, das man hierauf ebenfalls colorimetrisch bestimmen kann. In der Regel geht man von 10 g Substanz aus, erhitzt mit 200 ccm Salzsäure von 1,25 Proc., kocht den unlöslichen Rückstand mit Wasser aus, trocknet, und destillirt mit 100 ccm Salzsäure von 12 Proc.; das Gemenge von Furol und Methylfurol behandelt man dann wie angegeben.

Nach VOTOČEK (Z. B. 23, 229; Chz. 26, R. 141) überzeugt man sich zunächst mittelst einer der oben (s. bei Fukose) angegebenen Reactionen von der Entstehung des Furols und Methylfurols bei der Destillation mit Salzsäure, und nimmt dann eine Bestimmung nach der Phloroglucin-Methode vor; in Gegenwart von Pentosen erhält man ein „gemischtes“ Phloroglucid, und zwar, synthetischen Versuchen gemäss, im Mittel 97,64 Proc. der zu erwartenden Gesammtmenge, so dass man also den gefundenen Betrag mit dem Correctionsfactor 1,024 zu multipliciren hat. Will man das Furol lieber als solches bestimmen, so verfährt man entweder nach CHALMOT, jedoch unter Ersatz des Anilins durch Xylidin, oder man beobachtet das erste Destillat direct mittelst des KRÜSS'schen Apparates bei gelbem Gaslichte, weil hierbei

der gelbe Farbenton des Methylfurol-Phloroglucides nicht stört; die Bestimmungen sind aber nur auf etwa 10 Proc. genau, und auch das bloss, wenn die Menge des Furols nicht gar zu sehr überwiegt.

C. Die Isorhamnose.

Die Isorhamnose, $C_6H_{12}O_5$, wurde bisher nur durch Reduction des Laktones der Isorhamnonsäure erhalten (s. unten), und zwar in Gestalt eines süssen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Syrupes, der in wässeriger Lösung ungefähr die Drehung $\alpha_D = -30^0$ zeigt (FISCHER und HERBORN, B. 29, 1961). Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren entsteht viel δ-Methylfurol, bei der Oxydation Isorhamnonsäure.

Zu der Darstellung der letzteren erhitzt man 200 g Rhamnonsäure-Lakton mit 1 Liter Wasser und 170 g Pyridin drei Stunden auf 150 bis 155^0, vertreibt das überschüssige Pyridin durch Kochen mit Barythydrat, fällt dieses mit Schwefelsäure aus, concentrirt die mit Knochenkohle behandelte Lösung (wobei unverändertes Lakton auskrystallisirt), zieht den Syrup einige Male mit kaltem Aether aus und concentrirt jedesmal wieder (wobei abermals Reste Lakton auskrystallisiren, im Ganzen etwa 50 g), kocht drei Theile des Restsyrupes mit 30 Theilen Wasser und 7,2 Theilen Brucin eine halbe Stunde, verdampft die klare Lösung im Wasserbade, entzieht der Krystallmasse mittelst kalten Alkohols das Brucin, und kocht den Rückstand (sieben Theile) erst mit 17, und, nachdem man heiss filtrirt hat, nochmals mit 12 Theilen absoluten Alkohols aus; es verbleiben dann 2,8 Theile (etwa 115 g) isorhamnonsaures Brucin vom constanten Smp. 165^0. Man löst dieses in heissem Wasser, zerlegt mittelst Barythydrat, filtrirt nach dem Erkalten das Brucin ab, verdampft zur Trockne, zieht Reste Brucin mit heissem Alkohol aus, löst die Baryumverbindung in Wasser, fällt den Baryt durch Schwefelsäure, und verdampft zum Syrup; kocht man diesen wiederholt mit Essigester aus, und concentrirt die vereinigten Auszüge, so krystallisirt aus diesen das Isorhamnonsäure-Lakton (Ausbeute etwa 9,5 Proc.), das man aus 60 Theilen heissem Aceton umkrystallisirt.

Das Isorhamnonsäure-Lakton, $C_6H_{10}O_5$, scheidet sich aus heissem Methylalkohol in langgestreckten Tafeln und Nadeln ab, die langsam erhitzt bei 150 bis 152^0 (nach vorherigem Sintern) schmelzen, rasch erhitzt aber erst bei 190 bis 200^0, unter

beginnender Braunfärbung. Es ist fast unlöslich in Aceton, schwer löslich in Alkohol, Aether und Essigester, ziemlich löslich in heissem Methylalkohol (der beim Kochen einen Ester ergiebt), und leicht löslich in Wasser; die wässerige Lösung geht zum Theil rasch in die Säure über, und die Drehung, die für $c = 9$ eine Minute nach dem Lösen $\alpha_D^{20} = -62{,}02^0$ beträgt, sinkt nach 20 Minuten auf $\alpha_D = -46^0$, und ist nach 24 Stunden constant $\alpha_D = -5{,}21^0$.

Die freie Isorhamnonsäure bildet einen farblosen sauren Syrup, und giebt bei der Oxydation mit vier Theilen Salpetersäure Xylo-Trioxyglutarsäure; ihr Brucinsalz, $C_6H_{12}O_6 . C_{23}H_{26}N_2O_4$, schmilzt bei 165⁰, und ist in Wasser leicht löslich, in heissem Alkohol schwieriger als das Salz der Rhamnonsäure; das Hydrazid $C_{12}H_{18}N_2O_5$ scheidet sich sehr leicht und rasch in feinen, biegsamen Nadeln aus, sintert bei 148⁰, schmilzt bei 152⁰, und ist in Aether wenig, in heissem Alkohol ziemlich löslich (in fünf Theilen).

Isorhamnose-Aethyl-Mercaptal, $C_6H_{12}O_4(S . C_2H_5)_2$, bildet Krystalle vom Smp. 98⁰, ist in kleiner Menge destillirbar, und löst sich auffällig leicht in Alkohol, und wenig in Ligroin und heissem Aether (in 100 Theilen).

Isorhamnose-Phenyl-Hydrazon konnte, in Folge seiner grossen Löslichkeit, bisher nicht rein dargestellt werden.

Isorhamnose-Phenyl-Osazon ist identisch mit Rhamnosazon, so dass sich auch in dieser Hinsicht Rhamnose und Isorhamnose als eng verwandte Stereoisomere erweisen.

Isorhamnose-Cyanhydrine. Mit Blausäure vereinigt sich Isorhamnose zu den Nitrilen zweier Carbonsäuren, deren eine ein krystallisirtes Hydrazid giebt, das sich leicht in Wasser, wenig in kaltem Alkohol, und ziemlich in heissem Alkohol löst.

D. Die Chinovose.

Die Chinovose, $C_6H_{12}O_5$ oder $CH_3.(CHOH)_4 . COH$, entsteht durch Behandlung ihrer Aethylverbindung, des Chinovites (s. unten), mit drei Theilen fünfprocentiger Salz- oder Schwefelsäure im Wasserbade, wobei dieser, binnen $1^1/_2$ Stunden, in Alkohol und Chinovose zerfällt. Verdünnt man sodann mit einem Volum Wasser, verdampft den Alkohol, entfärbt mit Knochenkohle, neutralisirt heiss mit Baryumcarbonat, und zieht aus dem eingedickten Filtrate die Reste des Chinovites mittelst Aether

aus, so hinterbleibt die Chinovose als gelblicher, süsslich-bitter schmeckender, nach VOTOČEK (Z. B. 24, 348) stark rechtsdrehender Syrup, der sich leicht in Wasser und absolutem Alkohol, nicht aber in Aether löst, und stark reducirend ist; Alkalien bewirken Gelbfärbung, vierstündige Destillation mit 20 Theilen 12 procentiger Salzsäure (unter Wasserzusatz) liefert viel δ-Methylfurol, und Bromwasser oxydirt zu einer einbasischen Säure; kocht man 15 Minuten auf dem Wasserbade mit Phenylhydrazin, so erhält man das Chinovose-Osazon, $C_6H_{10}O_3(N_2H.C_6H_5)_2$, das beim Concentriren seiner Lösung in 40 Theilen heissen, absoluten Alkohols auf ein Drittel ihres Volumens, in Büscheln feiner, gelber Nadeln krystallisirt; rasch erhitzt schmilzt es unter Gasentwickelung bei 193 bis 194°, auch giebt es mit rauchender Salzsäure ein Oson, das sich etwas in kaltem Alkohol löst (in 35 bis 40 Theilen), besser in heissem Eisessig, wenig in Aether, Benzol und Chloroform, und gar nicht in Wasser (FISCHER und LIEBERMANN, B. 26, 2415).

Der sogenannte Chinovit, den HLASIWETZ und GILM (A. 111, 188), LIEBERMANN und GIESEL (B. 16, 935; 17, 872), sowie OUDEMANS (B. 15, 2770), durch Zerlegung des in gewissen Chinarinden vorkommenden Chinovins in alkoholischer Lösung mittelst Salzsäure erhalten, und als einen Zucker $C_6H_{12}O_5$ oder $C_6H_{12}O_4$ angesehen hatten, ist in Wirklichkeit Aethyl-Chinovosid, $C_6H_{11}O_5.C_2H_5$, und entsteht erst durch die Einwirkung des Alkohols und der Salzsäure auf die Chinovose (FISCHER und LIEBERMANN a. a. O.). Er ist eine amorphe, zerfliessliche, hygroskopische Masse, die bei 60° schmilzt und in kleiner Menge bei 300° unzersetzt destillirt, schmeckt anfangs süsslich, dann stark bitter, löst sich, wenn vollständig rein, völlig in absolutem Aether, und wirkt nicht oder kaum reducirend; er zeigt Rechtsdrehung $\alpha_D = +78{,}1^\circ$, ist nicht gährungsfähig, giebt mit Salpetersäure oxydirt viel Oxalsäure, verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin, und liefert ein Triacetat $C_8H_{13}(C_2H_3O)_3O_5$, das aus Ligroin oder absolutem Alkohol in kleinen Nadeln vom Smp. 46° krystallisirt, bei 303° unzersetzt flüchtig ist, sich leicht in Alkohol, Aether und Ligroin, nicht aber in Wasser löst, und durch heisse Alkalien oder Säuren rasch verseift wird. Mit Phenylcarbimid erhielt TESMER (B. 18, 971 und 2606) aus Chinovit eine, in kaltem Alkohol sehr lösliche Verbindung

$$C_8H_{13}O_2.\left({}^{H}_{C_6H_5}{>}N.CO_2\right)_3.$$

E. Die Rhodeose (d-Fukose?).

Die echte Jalapen-Wurzel (von Convolvulus Purga oder Ipomoea Schiedeana) enthält ein seit langer Zeit bekanntes Glykosid, das Convolvulin oder Rhodeoretin, $C_{32}H_{62}O_{16}$(?), das nach TAVERNE (C. 95, 56) und HOEHNEL (A. ph. 234, 647; C. 97, 418) bei der Hydrolyse in Methyläthyl-Essigsäure, Purginsäure, Convolvulinsäure und Zucker zerfällt. Dieser wurde früher für Traubenzucker angesehen, nach PREIS (Z. B. 23, 586) und VOTOČEK (B. 24, 248; 25, 297, 27, 15) ist er aber ein Gemenge von einem Theile d-Glykose mit je einem Theile gewisser, eigenthümlicher Methylpentosen, der Rhodeose und der Isorhodeose (s. diese); möglicher Weise ist daher ursprünglich ein Polysaccharid vorhanden, dessen Spaltung erst d-Glykose bezw. Rhodeose und Isorhodeose ergiebt. Die nämlichen Verhältnisse scheinen auch für das Jalapin der amerikanischen Jalapen-Stengel zu gelten (VOTOČEK und VONDRAČEK, Z. B. 27, 257).

Zur Darstellung der Rhodeose, die nach allen ihren Eigenschaften der Antipode der seit längerem bekannten linksdrehenden Fukose, also d-Fukose, zu sein scheint, löst man 50 g Convolvulin in 375 ccm bei Zimmertemperatur gesättigtem Barytwasser, fällt den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure und Schwefelsäure aus, leitet durch das Filtrat, das genau 0,5 Proc. Schwefelsäure enthalten soll, 40 Stunden Wasserdampf, giesst vom Unlöslichen ab, fällt die genau mit Baryumcarbonat neutralisirte Lösung mit 5 ccm gesättigtem Bleiessig, leitet Schwefelwasserstoff ein, kocht auf, und verdunstet das klare Filtrat im Vacuum; es verbleibt ein gelblicher Syrup, aus zwei Theilen Rhodeose und einem Theile Traubenzucker bestehend, aus dem man letzteren durch Gährung entfernen kann. Die restliche syrupöse Flüssigkeit versetzt man nun mit Methylphenyl-Hydrazin, zerlegt das reine Hydrazon (s. unten) durch wiederholte Behandlung mit Benzaldehyd, und lässt einen Theil des Zuckersyrupes, zu einer dünnen Schicht verrieben, 14 Tage stehen; es scheiden sich dann Sterne mikroskopischer Nadeln ab, und mit diesen verrührt krystallisirt der gesammte übrige Syrup binnen 15 Minuten, worauf man die Krystalle mit Alkohol von 96 Proc. verreibt, auf einer Thonplatte absaugt, und aus Alkohol umkrystallisirt. Die directe Krystallisation des ursprünglichen Zuckersyrupes gelingt nicht.

Die reine Rhodeose, $C_6H_{12}O_5$, bildet kleine, wasserfreie, farb-

lose Nadeln von süssem Geschmacke, löst sich in Wasser leicht, in Alkohol schwer, und zeigt, drei Minuten nach dem Auflösen, eine Drehung von etwa $\alpha_D^{20} = +86{,}48^0$, die binnen 24 Stunden auf den constanten Betrag $\alpha_D^{20} = +75{,}2^0$ sinkt. Mit heissem Alkali giebt sie eine gelbliche, nach gedämpftem Leinen riechende Lösung, beim Destilliren mit Salzsäure entsteht viel δ-Methylfurol, und die Reductions-Erscheinungen, sowie die Farbenreactionen mit Phenolen gleichen in jeder Hinsicht jenen der Rhamnose. Gährungsvermögen ist nicht vorhanden.

Bei der Oxydation mit Brom entsteht Rhodeonsäure, $C_6H_{12}O_6$, deren reine, am besten durch Zerlegung des Baryumsalzes mit Schwefelsäure gewonnene Lösung beim Concentriren das Lakton $C_6H_{10}O_5$ ergiebt; dieses krystallisirt in weissen mikroskopischen Nadeln vom Smp. 105,5°, löst sich leicht in Wasser, nicht aber in 96procentigem Alkohol, zeigt anfangs die Drehung $\alpha_D = -76{,}3$, die aber nach mehrtägigem Stehen auf $\alpha_D = -29{,}1^0$ zurückgeht, und giebt bei der Reduction mit Natriumamalgam Rhodeose. Kocht man das Lakton mit Alkalien, so entstehen die Salze der Rhodeonsäure: $C_6H_{11}KO_6$ bildet dünne, farblose Prismen, und löst sich leicht in Wasser, nicht aber in Alkohol von 96 Proc.; $(C_6H_{11}O_6)_2 . Ba$ krystallisirt beim Concentriren der kaltgesättigten wässerigen Lösung im Vacuum mit zwei Molecülen Krystallwasser, beim Fällen dieser Lösung durch 96procentigen Alkohol mit einem Molecül Krystallwasser, und beim Fällen der heissgesättigten Lösung wasserfrei, in weissen Schuppen, die sich in kaltem Wasser schwer, in heissem etwas leichter lösen.

Aethyl-Rhodeosid, das dem Chinovit analog ist, lässt sich mittelst alkoholischer Salzsäure in kleiner Ausbeute gewinnen, zeigt etwa $\alpha_D = +30^0$, und verkohlt bei 100°.

Rhodeose-p-Bromphenyl-Hydrazon,

$$C_6H_{12}O_4 . N_2 <^{H}_{C_6H_4Br},$$

bildet mikroskopische, gelbliche, seidenglänzende Nadeln vom Smp. 184°, und löst sich leicht in heissem Alkohol.

Rhodeose-Methylphenyl-Hydrazon,

$$C_6H_{12}O_4 . N_2 <^{CH_3}_{C_6H_5},$$

erhält man am besten aus der alkoholischen Lösung der beiden Componenten. Es scheidet sich in farblosen, seidenglänzenden Nadeln vom Smp. 181° aus, löst sich schon in siedendem Wasser

und leicht in siedendem Alkohol, und wird durch Kochen mit Formaldehyd nur schwierig zerlegt, und durch Kochen mit Benzaldehyd zwar leichter, aber nicht quantitativ, so dass die Behandlung stets mehrmals wiederholt werden muss.

Rhodeose-Aethylphenyl-Hydrazon,

$$C_6H_{12}O_4 . N_2 < {C_2H_5 \atop C_6H_5},$$

krystallisirt in sehr schönen, farblosen, glänzenden Nadeln vom Smp. 193°, und ist in Weingeist schwer, in heissem Alkohol von 96 Proc. leicht löslich.

Rhodeose-Benzylphenyl-Hydrazon,

$$C_6H_{12}O_4 . N_2 < {C_7H_7 \atop C_6H_5},$$

fällt in weissen Nadeln vom Smp. 179° aus, und löst sich leicht in heissem Alkohol.

Rhodeose-Diphenyl-Hydrazon, $C_{18}H_{22}N_2O_4$, scheidet sich nach mehrstündigem Kochen der Lösung der Componenten in 96procentigem Alkohol auf Zusatz von Aether allmählich ab, und schiesst aus siedendem Alkohol in weissen Nadeln vom Smp. 199° an; die Löslichkeit selbst in siedendem Alkohol ist sehr gering, die Spaltung beim Kochen mit Benzaldehyd, und auch mit Salzsäure, erfolgt nur schwierig und unter theilweiser Zersetzung.

Rhodeose-Phenyl-Osazon, $C_{18}H_{22}N_4O_3$, bildet schön gelbe Krystalle vom Smp. 172°, und löst sich leicht in kaltem und heissem Aceton, und ziemlich leicht in Alkohol.

F. Methylpentosen unbekannter Natur und Constitution.

1. Neben Rhodeose ist im Convolvulin und Jalapin noch eine zweite Methylpentose, die Isorhodeose, vorhanden, deren Gegenwart im rohen Zuckergemenge das hohe Drehungsvermögen der reinen Rhodeose ($\alpha_D^{20} = +75{,}2^0$) auf einen erheblich kleineren Betrag (etwa $+36^0$) herabdrückt (Votoček, Z. B. 25, 297; 27, 15 und 257; Chz. 27, R. 124).

Die Isorhodeose selbst ist bisher noch nicht rein dargestellt, und nur als gelblicher, anscheinend schwach rechtsdrehender Syrup (etwa $\alpha_D = +20{,}3^0$) gewonnen; bei zweistündigem Kochen mit vierprocentiger Salzsäure wird sie weit weniger zersetzt als die Rhodeose, auch ist sie gegen siedendes Barytwasser sehr widerstandsfähig, und erleidet auch bei längerem Kochen keine merkliche Umlagerung.

Isorhodeonsäure entsteht neben Rhodeonsäure bei der Oxydation des aus Convolvulin oder Jalapin abgespaltenen Zuckergemenges mit Brom, und wird am besten aus ihrem Baryumsalze gewonnen, das in den Mutterlaugen des rhodeonsauren Baryums gelöst bleibt; man concentrirt diese im Vacuum, fällt das Salz mit Alkohol und Aether, trocknet auf Thontellern im Vacuum, und zerlegt mit Schwefelsäure. Die Isorhodeonsäure ist ein beständiger, gelber Syrup, zeigt etwa $\alpha_D = +16^0$, giebt mit Salpetersäure oxydiert eine Trioxyglutarsäure vom Smp. 133⁰, und bildet nur allmählich und zu einem geringen Theile ein Lakton, dessen Reduction Isorhodeose ergiebt; das Salz $C_6H_{11}KO_7$ ist ein feines, weisses, in Alkohol unlösliches Pulver; $(C_6H_{11}O_7)_2 . Ba$ bildet weisse, silberglänzende, schon in kaltem Wasser leicht lösliche Blättchen.

Isorhodeose-Benzylphenyl-Hydrazon ist eine amorphe, sehr lösliche Masse, und wird durch Benzaldehyd glatt gespalten. Das Isorhodeose-Phenyl-Osazon krystallisirt in mikroskopischen gelben Prismen vom Smp. 190⁰, und löst sich in Alkohol.

2. In manchen Saponinen, und vielleicht auch im Cyclamin, ist nach VOTOČEK ebenfalls eine Methylpentose zugegen (Z. B. 24, 239); das Nämliche gilt für gewisse Aloine (LÉGER, J. ph. VI, 17, 52), für das Convallarin und Convallamarin der Maiglöckchen, und vermuthlich auch für das Smilacin (VOTOČEK und VONDRAČEK, Z. B. 27, 333).

3. Der Milchsaft des ein Pfeilgift liefernden Upas- oder Ipooh-Baumes (Antiara toxicaria) enthält nach KILIANI (A. ph. 234, 438) ein Glykosid Antiarin, $C_{27}H_{42}O_{10} + 4H_2O$, das bei der Hydrolyse in Antiarigenin, $C_{24}H_{30}O_5$, und Antiarose, $C_6H_{12}O_5$, zerfällt, die bisher nur als Syrup erhalten wurde. Sie ist eine Aldose und giebt bei der Oxydation mit Brom Antiaronsäure, $C_6H_{12}O_6$, deren Lakton $C_6H_{10}O_5$ aus heissem Wasser in derben Prismen anschiesst, bei 168⁰ erweicht, bei 180⁰ sintert, und $\alpha_D = -30^0$ zeigt; ihr Calciumsalz $(C_6H_{11}O_6)_2 . Ca$ wird durch Alkohol als weisse Gallerte gefällt.

4. Durch Reduction des Saccharines aus Glykose (s. dieses) wird nach FISCHER (B. 22, 2205; 23, 937) eine Methylpentose erhalten; ihre Natur ist bisher nicht untersucht, auch ist es nicht bekannt, ob die isomeren Saccharine einer analogen Umsetzung fähig sind.

5. Nach BERGELL und BLUMENTHAL (C. 1900, 518) kommt in manchen Harnen neben einer optisch-inactiven Pentose auch eine

Methylpentose vor, die keine unlösliche Baryumverbindung giebt, und hierdurch von der erwähnten Pentose getrennt werden kann.

6. Aus Hühnereiweiss (das bekanntlich kein einheitlicher Körper ist) lässt sich durch Einwirkung verdünnter Säuren, aber auch durch geeignete Behandlung mit Alkalien, ein gummöser Körper abscheiden, wahrscheinlich ein amidirtes Kohlenhydrat, das beim Hydrolysiren mit verdünnter Schwefelsäure u. a. eine Methylpentose $C_6H_{12}O_5$ giebt; sie krystallisirt in farblosen monoklinen Nadeln vom Smp. 91 bis 93°, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, ist rechtsdrehend, liefert mit verdünnten Säuren destillirt Methylfurol, wirkt reducirend, zeigt alle Farbenreactionen der Methylpentosen, und bildet ein in Rosetten gelblicher Nadeln krystallisirendes Osazon vom Smp. 181° (Weiss, Chz. 23, R. 292; C. 98b, 1210).

Nach Weiss ist diese Methylpentose vermuthlich mit einem Zucker identisch, den Pavy durch Einwirkung von Säuren und von Pepsin auf einige thierische und pflanzliche Eiweissstoffe (offenbar jedoch nicht ganz rein) erhielt. Der Beschreibung Pavy's zufolge ist dieser Zucker amorph, in Wasser und Alkohol von 90 Proc. leicht löslich, in absolutem Alkohol fast unlöslich, leicht dialysirbar, zeigt keine oder nur schwache Rotation, vermag nicht zu gähren, bräunt sich mit Alkalien unter Verbreitung eines Caramelgeruches, löst Kupferoxydhydrat, wird durch ammoniakalischen Bleiessig gefällt, liefert ein krystallisirtes Benzoat, scheidet, mit Phenylhydrazin zwei bis drei Stunden im Wasserbade erhitzt, beim Erkalten ein in Garben und Büscheln dichter, runder, in Alkohol leicht löslicher Nadeln vom Smp. 189 bis 190° krystallisirendes Osazon ab, und färbt sich mit salzsaurem α-Naphthol tiefviolett, mit Thymol intensiv roth. Den nämlichen Zucker glaubt Pavy auch aus der Muskelsubstanz isolirt zu haben, die ihm meist 0,2 bis 0,4 Proc., zuweilen 0,5 bis 0,6 Proc., und ausnahmsweise bis 0,90 Proc. Ausbeute ergab; er wirkt stark reducirend, jedoch nur halb so stark wie Traubenzucker.

7. Die Digitalose, $C_7H_{14}O_5$, die die Zusammensetzung einer Dimethyl-Pentose besitzt, bisher aber nicht bestimmt als solche charakterisirt ist, entsteht nach Kiliani (B. 25, 2116 und 31, 2454; A. ph. 230, 250) bei der Spaltung des Glykosides Digitalin, dessen Vorkommen in gewissen Theilen der Digitalis-Arten schon gelegentlich der Beschreibung der Digitoxose erwähnt wurde:

$$\underset{\text{Digitalin}}{C_{35}H_{56}O_{14}} + 2\,H_2O = \underset{\text{Digitaligenin}}{C_{22}H_{30}O_3} + \underset{\text{Digitalose}}{C_7H_{14}O_5} + \underset{\text{d-Glykose}}{C_6H_{12}O_6} + 2\,H_2O$$

Anscheinend steht die Digitalose in näherer Verbindung mit dem Digitaligenin, da man bei der Hydrolyse mit Salzsäure zunächst nur d-Glykose erhält, und erst weiterhin auch Digitalose.

Die Digitalose ist ein farbloser Syrup und verhält sich in jeder Hinsicht als Aldose. Bei der Oxydation mit Brom giebt sie Digitalonsäure $C_7H_{14}O_6$, deren Lakton $C_7H_{12}O_5$ aus Wasser in rhombischen Prismen vom Axenverhältnisse $a:b:c = 0{,}9243:1:0{,}3662$ krystallisirt, und bei 138° schmilzt; es löst sich leicht in Wasser, Alkohol, und besonders auch in Aether (wodurch es sich z. B. vom d-Glykonsäure-Laktone gut trennen lässt), zeigt Linksdrehung $(\alpha)_D^{18} = -79{,}4^0$), wirkt nicht reducirend, giebt mit Silberoxyd nur Essigsäure (enthält also die Methylgruppe), und liefert bei der Reduction mit Jodwasserstoff anscheinend ein Heptolakton und eine Heptylsäure. Beim Kochen mit Alkalien und Erdalkali-Carbonaten entstehen die Salze der Digitalonsäure; das Silbersalz $C_7H_{13}AgO_6$ ist schön krystallisirt, das Salz $(C_7H_{13}O_6)_2 . Ca$ bildet, bei 100° getrocknet, eine weisse amorphe Masse, die beim Erhitzen verglimmt, ohne vorher zu schmelzen*).

*) Der sogenannte Pentaerythrit, der gemäss der Gleichung $3H.COH + CH_3.COH + 2H = C_5H_{12}O_4$ durch Condensation eines Gemisches von Formaldehyd und Aldehyd mittelst Kalkmilch entsteht, hat die Constitution $C(CH_2OH)_4$, gehört daher nicht zu den Pentosen, und steht in keiner Beziehung zu den Zuckerarten (Tollens und Wiegand, A. 256, 316; Rave und Tollens, A. 276, 58; Schulz und Tollens, B. 27, 1894).

Dritter Abschnitt.

Hexosen und Methyl-Hexosen.

I. Aldo-Hexosen.

A. Die Glykose (Rechts-Glykose, d-Glykose, Traubenzucker, Dextrose, Stärkezucker, Krümelzucker).

1. Vorkommen und Entstehung, Darstellung, Formel, Synthese.

Vorkommen und Entstehung. Obwohl die Glykose im Pflanzenreiche jedenfalls ausserordentlich weit, vielleicht sogar ganz allgemein verbreitet ist, so findet sich doch der Beweis, dass der in bestimmten Fällen beobachtete reducirende Zucker gerade Traubenzucker sei, nur selten erbracht; häufig nämlich, z. B. im Safte der süssen Früchte, wird die Glykose von ihren Isomeren, besonders von Fruktose (Fruchtzucker, Lävulose), in grosser, oft gleicher oder fast gleicher Menge begleitet, ausserdem ist zuweilen noch Rohrzucker oder eine andere Zuckerart vorhanden, und durch diese und ähnliche Umstände wird ihre Abscheidung und Erkennung schwierig oder mühsam.

Mit mehr oder weniger Sicherheit ist Traubenzucker in den verschiedensten pflanzlichen Organen und Substraten nachgewiesen worden. Rinde, Holz, Splint, Kork und Mark vieler Laubbäume enthalten ihn in ihren abgestorbenen Gewebselementen, deren Protoplasma geschwunden ist, vermuthlich als Rest der herbstlichen Stoffwanderung (FISCHER, Bot. Ztg. 46, 405; METZGER, C. 97b, 1151; VANDEVELDE, C. 98, 466; HÄMMERLE, Bot. 19, 538). Im Honigthau der Linde, sowie in der Manna der Esche, der Eiche, und anderer Bäume, findet er sich neben Mannit und Rohrzucker (BIOT, A. Ch. III, 7, 351; HOOPER, Chz. 14, R. 343; FLÜCKIGER, A. ph. III, 232, 311; TANRET, Bl. III, 27, 947), im Frühjahrs-

safte der Hainbuche und Birke neben Fruktose (HORNBERGER, C. 88, 183). In den Blättern und Reben des Weinstockes überwiegt er etwa von der zwölften Vegetationswoche an bis zum Beginne der Reifezeit (ROOS und THOMAS, C. r. 114, 593); der frische Most verschiedener französischer Trauben zeigt 19,5 Proc., der rheinischer 18 bis 24 Proc., der nord-, mittel- uud süditalienischer 18,5, 21,2 und 23,5 Proc., der australischer 24,2 Proc., und der californischer 25,2 bis 30,0 Proc. Glykosegehalt, und letzterer erstarrt daher beim Eindampfen zu einem festen Zuckerkuchen (ROBERTS, N. Z. 20, 179; KULISCH, Z. ang. 1893, 479; HILGARD, Bl. Ass. 14, 683); in italienischen Rosinen fand RAVIZZA (C. 87, 128) 53 Proc., in Samos-Rosinen STROHMER (Ö., 20, 368; 23, 495) 58 bis 61 Proc. Glykose, ebenso SESTINI (Bl. II, 7, 236) in Korinthen 54 Proc., in getrockneten Pflaumen 32 Proc., in getrockneten Feigen 48 Proc., und LELUY in getrockneten Datteln 66 Proc. (Chz. 20, 898).

Der unreife Süssmais und die unreife Zuckerhirse enthalten an Glykose, neben Rohrzucker, 18 bis 20 Proc. (MEUNIER, Z. 30, 245), der Klebreis und die Klebhirse 4 bis 5 Proc. der Trockensubstanz ihrer Früchte (DAFERT, L. J. 1886, 259). Was das Zuckerrohr anbelangt, so findet sich, wie aus den Untersuchungen von WINTER (Z. 38, 780), WILEY (S. C. 21, 484), BEESON (Am. 16, 457), WENT (D. Z. 20, 1760), und namentlich PRINSEN-GEERLIGS (Ass. 14, 497; Chz. 21, R. 150; Chz. 23, R. 38) hervorgeht, in den Stengeln und Blättern gesunden, frischen, reifen Rohres so gut wie ausschliesslich Traubenzucker, in denen kranken, gelagerten, und unreifen Rohres aber auch Fruchtzucker, weshalb denn auch die anfängliche (etwa der des Invertzuckers gleichkommende) Linksdrehung des reducirenden Zuckers mit fortschreitender Reife abnimmt, und sodann in die der d-Glykose entsprechende Rechtsdrehung übergeht. Die Aehren der Getreidearten führen, wie schon 1841 MITSCHERLICH fand, vor Eintritt der Reifezeit erhebliche Mengen Glykose (15 Proc. und mehr ihrer Trockensubstanz), geben diese aber während des Reifeprocesses vollkommen an die Körner ab, die sie unmittelbar in Stärke umwandeln und aufspeichern (BALLAND, C. r. 106, 1610; A. ch. VI, 16, 212); es stimmt hiermit überein, dass das Getreide selbst in vielen Fällen keinen fertig gebildeten Traubenzucker enthält (ASBÓTH, Chz. 12,25). Keimendes Getreide, Weizen, Roggen, und Gerste, sowie Malz, besonders hochgemälzte (sog. forcirte) Gerste, zeigen aber, neben Rohrzucker, Maltose(?), und Fruktose, stets

bedeutende Mengen (3 Proc. und mehr) Glykose auf (O'SULLIVAN, Chz. 9, 1806; C. 90 b, 184; JALOWETZ, Chz. 18, R. 39; KRÖBER, Chz. 19, R. 339; FRANKFURT, L. V. 47, 449; JESSEN-HANSEN, Chz. 21, R. 78; GIRARD, C. r. 124, 876; MASON, C. 1893 b, 379), und diese ist daher stets im kalten wässerigen Malzauszuge, sowie in der Bierwürze mit Bestimmtheit nachweisbar (LINTNER, Chz. 14, 1673; LINDET, Bl. Ass. 20, 1223). Die Entstehung von Zucker beim Keimen von Getreide ist übrigens schon seit langer Zeit bekannt, so z. B. erwähnt sie 1716 PAULUS in seinen „Reisen in den Orient“ (V, 69), und 1816 gedenkt LEUCHS ihrer ausdrücklich (II, 279).

Viel Traubenzucker ist auch in manchen Blüthen vorhanden, z. B. in denen der Arnica montana (BÖRNER, C. 92 b, 620), und in denen gewisser Korbblüthler, deren Hüllschuppen ihn häufig sogar in krümeligen Massen oder krystallisirten Klümpchen fest abscheiden (KERNER, „Pflanzenleben“, Lpz. 1891, II, 168 und 243). Reine Glykose, und zwar 7 bis 8 Proc. der Safttrockensubstanz, führen die Früchte der Schneebeere (HERMANN und TOLLENS, Z. 35, 482), der Tuberose (CHEVASTELON, S. 69, 5), sowie die Hagebutten (BAUER, Chz. 15, 883). Nur in Begleitung von Rohrzucker ist sie ferner in einigen tropischen Früchten nachgewiesen, z. B. in Artocarpus integrifolia und Zalacca edulis zu 1,14 bis 2,4 Proc. des Fruchtfleisches (PRINSEN-GEERLIGS, Chz. 21, 719).

In den Keimen der Kartoffelknollen fand SELIWANOFF (L. V. 34, 414) neben 3,45 Proc. Rohrzucker 8,43 Proc. Traubenzucker, und in unreifen Kartoffeln traf GIRARD ähnliche Mengen an (C. r. 108, 602), die bei Eintritt der Reifezeit in Stärke übergehen; dasselbe ist bei unreifen Bohnen der Fall, die ebenso wie Bohnenkeime häufig beträchtliche Procentsätze Glykose aufweisen (MENOZZI, C. 88, 377).

Ferner ist noch Traubenzucker aufgefunden worden: in der Kalmuswurzel (THOMAS, B. 21, 1917); in jungen Topinamburknollen (MEYER, Bot. 13, 84); in den Heidelbeerblättern (VOSWINKEL, Chz. 17, R. 69); in manchen frischen, oder bei niedriger Temperatur getrockneten Pilzen, z. B. denen der Gattung Lactarius (BOURQELOT, Chz. 15, R. 186); in den Lein-, Raps-, Cocos- und Palm-Kuchen (BURKHARDT, N. Z. 17, 206), u. s. w.

Ausser in freiem Zustande findet sich Glykose auch als Bestandtheil der noch weiter unten zu besprechenden Glykoside, einer sehr verbreiteten Gruppe von Pflanzenstoffen, die als esterartige Verbindungen der Zuckerarten zu betrachten sind, und

durch Einwirkung von Säuren, Fermenten und Enzymen, oder durch Elektrolyse gespalten werden können. Von folgenden Körpern dieser Classe wird angegeben, dass sie hierbei wirklich Traubenzucker liefern:

Absynthiin, $C_{15}H_{20}O_4$, giebt Glykose und andere Producte (SENGER, A. ph. 230, 94).

Aesculin, $C_{16}H_{16}O_9$, giebt Glykose und Aesculetin (SCHUNCK und MARCHLEWSKI, A. 278, 349).

Amygdalin, $C_{20}H_{27}NO_{11}$, giebt Glykose, Blausäure und Benzaldehyd (SCHMIDT, A. 119, 92).

Angostura-Glykosid giebt Glykose und andere Producte (BECKURTS und NEHRING, A. ph. 229, 591).

Arbutin, $C_{12}H_{16}O_7$, giebt Glykose und Hydrochinon (KAWALIER, A. 84, 356).

Aucubin giebt Glykose und andere Producte (BOURQUELOT und HÉRISSEY, C. r. 134, 1441).

Chionanthin, $C_{22}H_{18}O_{10}$, giebt Glykose und andere Producte (SCHULZ, C. 93 b, 866).

Coniferin, $C_{16}H_{22}O_8$, giebt Glykose und Coniferylalkohol (TIEMANN und REIMANN, B. 8, 516).

Croceïn, $C_{44}H_{70}O_{28}$, giebt Glykose und Crocetin (FISCHER, B. 21, 989; KASTNER, Z. B. 26, 538).

Dulcamarin giebt Glykose und Dulcamaretin (DAVIS, C. 1902 b, 804).

Durrhin, $C_{14}H_{17}O_7N$, giebt Glykose, p-Oxybenzaldehyd und Blausäure (DUNSTAN, N. 85, 301).

Durrhinsäure, $C_{14}H_{18}O_9$, giebt Glykose und p-Oxymandelsäure (DUNSTAN, a. a. O.).

Fraxin, $C_{32}H_{36}N_{20}$, giebt Glykose und Fraxetin (ROCHLEDER, W. 48, 236).

Gaultherin, $C_{14}H_8O_8$, giebt Glykose und Salicylsäure-Methylester (SCHNEEGANS und GEROCK, A. ph. 232, 437).

Gerbsäure-Glykoside (s. unten).

Glyko-Nasturtiin, $C_{15}H_{20}O_9NS_2K$, giebt Glykose, Phenyläthylensenföl, und Kaliumbisulfat (GADAMER, B. 32, 2335).

Glyko-Tropäolin, $C_{14}H_{18}O_9NS_2K$, giebt Glykose, Benzylsenföl und Kaliumbisulfat (GADAMER, A. ph. 237, 111), nach BEYERINCK auch Oxybenzylsenföl.

Helleboreïn, $C_{37}H_{56}O_{18}$, giebt Glykose, Helleboretin und Essigsäure (THAETER, A. ph. 235, 414).

Helleborin, $C_{36}H_{60}O_6$ (?), giebt Glykose und Helleboresin (THAETER, a. a. O.).

Indikan, $C_{14}H_{17}NO_6$, giebt Glykose und Indoxyl (LOOKEREN, L. V. 45, 195; HOOGEWERFF und TER MEULEN, R. 19, 166).

Iridin, $C_{24}H_{26}O_{13}$, giebt Glykose und Irigenin (DE LAIRE und TIEMANN, B. 26, 2010).

Jalapin, $C_{34}H_{60}O_{18}$ (?), giebt Glykose, Jalapinolsäure und Valeriansäure (?) (POLECK und SAMELSON, C. 84, 813 und 92 b, 787; KROMER, A. ph. 239, 373; C. 95 b, 495 und 790).

Kakaonin, $C_{60}H_{86}O_{15}N_4$ (?), giebt Glykose, Kakaoroth und Theobromin (HILGER und LAZARUS, C. 92 b, 787; SCHWEITZER, C. 98 b, 218).



Kolanin, $C_{40}H_{56}O_{21}N_4$(?), giebt Glykose, Kolaroth und Caffeïn (KNEBEL, C. 92, 602; SCHWEITZER, C. 98b, 218; KNOX und PRESCOTT, Am. 19, 63; DORNBLÜTH, Chz. 21. R. 180).

Lotosin, $C_{28}H_{31}O_{16}N$, giebt Glykose, Blausäure und Lotoflavin (DUNSTAN und HENRY, N. 81, 301; 84, 26).

Lupinin, $C_{29}H_{32}O_{16}$, giebt Glykose und Lupigenin (SCHULZE und BARBIERI, B. 11, 2200).

Macleyin, $C_{17}H_{32}O_{10}$, giebt Glykose und Macleyetin (SPIEGEL, Chz. 20, 969).

Methylarbutin, $C_{13}H_{18}O_7$, giebt Glykose und Methylhydrochinon (SCHIFF, A. 206, 159; HABERMANN, M. 4, 753).

Myronsäure, $C_{10}H_{16}O_9NS_2K$, giebt Glykose, Allylsenföl und Kaliumbisulfat (WILL und KÖRNER, A. 125, 257; GADAMER, Chz. 20, 844 und C. 97, 821).

Myrticolorin, $C_{27}H_{28}O_{16}$, giebt Glykose und Quercetin (SMITH, Chz. 22, R. 247).

Osyritrin, $C_{27}H_{30}O_{17}$, giebt Glykose und Quercetin (PERKIN, S. 71, 1131).

Pharbitis-Glykosid giebt Glykose und andere Producte (KROMER, C. 96, 1212).

Phaseolus-Glykosid, $C_{10}H_{17}O_6N$, giebt Glykose, Aceton und Blausäure (DUNSTAN, Ch. 27, 686).

Phloridzin, $C_{21}H_{24}O_{10}$, giebt Glykose und Phloretin (STAS, A. 30, 200).

Piceïn, $C_{14}H_9O_7$, giebt Glykose und Piceol, d. i. p-Oxy-Acetophenon (TANRET, C. r. 119, 80; CHARON und ZAMANOS, C. r. 133, 741).

Picrocrocin, $C_{38}H_{66}O_{17}$, giebt Glykose und ein Terpen (KAYSER, B. 17, 2228; SCHUNCK und MARCHLEWSKI, A. 278, 358; KASTNER, Z. B. 26, 538).

Populin, $C_{20}H_{22}O_8$, giebt Glykose, Benzoësäure und Saliretin (LIPPMANN, B. 12, 1648).

Rebenfarbstoff-Glykosid giebt Glykose und andere Producte (SCHUNCK und MARCHLEWSKI, B. 27, 487).

Ruberythrinsäure, $C_{26}H_{28}O_{14}$, giebt Glykose und Alizarin (LIEBERMANN und BERGAMI, B. 20, 2241).

Rubiadin-Glykosid, $C_{21}H_{20}O_9$, giebt Glykose und Rubiadin (SCHUNCK und MARCHLEWSKI, N. 67, 299; 69, 70).

Salicin, $C_{13}H_{18}O_7$, giebt Glykose und Salicylalkohol (SCHMIDT, A. 119, 92).

Salinigrin, $C_{13}H_{16}O_7$, giebt Glykose und m-Oxybenzaldehyd (JOWETT und POTTER, C. 1902b, 803).

Scammonin, $C_{88}H_{156}O_{42}$(?), giebt Glykose, Scammonol und Valeriansäure (KROMER, C. 95b, 495; TAVERNE, C. 94b, 760 und 95, 56).

Scillaïn, $(C_6H_{10}O_3)_n$, giebt Glykose, Isopropylalkohol und Buttersäure (KURTZ, Dissert. 1893).

Sinalbin, $C_{30}H_{44}O_{16}N_2S_2$, giebt Glykose, Sinalbinsenföl und Sinalbinbisulfat (WILL und LAUBENHEIMER, A. 199, 50).

Sinigrin = Myronsäure (s. diese).

Solaneïn, $C_{48}H_{78}O_{18}N$, giebt Glykose und Solanidin (DAVIS, C. 1902b, 804).

Syringin, $C_{17}H_{24}O_9$, giebt Glykose und Methoxyl-Coniferylalkohol (KÖRNER, C. 88, 1098).

Turpethin, $C_{76}H_{128}O_{36}$(?), giebt Glykose, Turpethol und Isobuttersäure (KROMER, C. 93, 311 und 95b, 790).

Viola-Glykosid, $C_{27}H_{26}O_{15}$, giebt Glykose und Quercetin (SMITH, Chz. 22, R. 247).

Der Beweis, dass der gebildete Zucker reiner Traubenzucker sei, lässt aber auch bei den aufgezählten Glykosiden noch mannigfache Zweifel zu, da sich wiederholt selbst ganz bestimmt und auf Grund des Vergleiches physikalischer und chemischer Eigenschaften ausgesprochene Schlussfolgerungen später als irrthümlich erwiesen haben, da ferner zweifellos viele Glykoside ursprünglich zusammengesetzte, erst bei der Hydrolyse zerfallende, und hierbei neben Glykose oft auch Pentosen, Methylpentosen und sonstige Zuckerarten liefernde Saccharide enthalten, und da schliesslich die Einheitlichkeit der untersuchten Zucker in zahlreichen Fällen gar nicht geprüft worden ist.

Strecker hat angegeben (A. 81, 248; 90, 340), dass die Gerbsäure der Galläpfel und Eichenrinden, das sog. Gallotannin, ein Glykosid sei, und durch verdünnte Säuren in Gallussäure und Traubenzucker gespalten werde, dessen Drehungsvermögen Buignet (C. r. 51, 894) dem der gewöhnlichen Glykose gleich fand; die nämliche Hydrolyse wird auch, wie schon van Tieghem beobachtete und Pottevin bestätigte (C. r. 132, 704), durch ein in den Eichenrinden vorkommendes Enzym, die Tanno-Glykase, bewirkt, sowie durch die Enzyme einiger Schimmelpilze, z. B. Aspergillus niger und Penicillium glaucum, besonders wenn man diese auf tannin-haltiger Nährlösung gezüchtet hat. Nach Pottevin ist das Gallotannin ein einfaches Glykosid der Digallussäure, nach Metzger ist aber seine Zusammensetzung verwickelter, und bei der Hydrolyse soll ausser d-Glykose und Gallussäure auch noch ein Phlobaphen, $C_{33}H_{34}O_{13}$, auftreten (C. 97b, 1151). Löwe (F. 20, 208) und Etti (M. 3, 512) bestreiten jedoch überhaupt die Glykosid-Natur des Gallotannines, und für ihre Ansicht liesse sich als Beleg anführen, dass beim Kochen von Gerbsäure mit verdünnten Säuren keine Lävulinsäure entsteht (Tollens und Wehmer, B. 19, 708); da sich aber aus Gerbextracten mittelst Phenylhydrazin die Osazone des Traubenzuckers oder Fruchtzuckers isoliren lassen (Böttinger, A. 259, 125), so scheinen diese Zucker, oder ihnen nahestehende Stoffe, z. B. das von Etti in der Eichenrinde nachgewiesene Lävulin (B. 14, 1826), von vornherein neben den Gerbstoffen vorhanden zu sein; für die Eichenrinden-Gerbsäure glaubt dies Böttinger nachgewiesen zu haben (B. 14, 1598), ebenso für die Kaffeegerbsäure. Indessen stehen sich bezüglich letzterer die Meinungen ebenfalls noch gegenüber, denn während z. B. Kunz-Krause sie für das Glykosid eines Kaffeesäure-Derivates erklärt (B. 30, 1617; A. ph. 237, 1;

Chz. 21, 941 und 22, 712), wollten CAZENEUVE und HADDON einen eigenthümlichen, vom Traubenzucker verschiedenen Zucker in ihr aufgefunden haben (C. r. 124, 1458), während wieder RUNDQVIST (C. 1901 b, 773) und GRAF (Z. ang. 1901, 1077) ihre glykosidische Beschaffenheit gänzlich in Abrede stellen.

Glykose abspalten, mindestens aber stets mit ihr zusammen vorkommen, sollen ferner noch: die Fabiana-Gerbsäure der südamerikanischen Solanacee Fabiana imbricata (KUNZ-KRAUSE, A. ph. 237, 1; Chz. 22, 712); die Filix-Gerbsäure (MALIN, A. 143, 276; REICHE, A. ph. 238, 648); die Granat-Gerbsäure (REMBOLD, A. 143, 285; FRIDOLIN, B. 17, R. 487); das Hamamelitannin von Hamamelis virginica (GRÜTTNER, A. ph. 236, 278); die Heidelbeer-Gerbsäure (NACKEN, Chz. 19, R. 393); die Mate-Gerbsäure von Ilex paraguensis (KUNZ-KRAUSE, a. a. O.); die Ratanhia-Gerbsäure (GRABOWSKI, A. 143, 274); die Rheum-Gerbsäure (KUBLY, Z. ch. 1868, 308); die Rhabarber-Gerbsäure, deren Glykogallin, $C_{13}H_{16}O_{10}$, Glykose und Gallussäure, und deren Tetrarin, $C_{32}H_{32}O_{12}$, Glykose, Gallussäure, Zimmtsäure und Rheosmin $C_{10}H_{12}O_2$ liefern soll (GILSON, C. r. 136, 385; s. aber TSCHIRCH und HEUBERGER, A. ph. 240, 596); die Rübenrinden-Gerbsäure (DRENCKMANN, Z. 46, 478); die Sequoja-Gerbsäure (HEYL, Chz. 25, R. 211); die Sumach-Gerbsäure (BÖTTINGER, A. ph. 233, 125); u. s. f. Genaueres ist jedoch in dieser Hinsicht nicht bekannt, auch sind die von BÜSGEN (C. 90, 397) vermutheten genetischen Beziehungen zwischen Gerbstoffen und Zuckerarten noch ebenso problematisch wie die von WAAGE (C. 91, 1041) vorausgesetzten esterartigen Verbindungen der Gerbsäure und verwandter Säuren mit Zucker und Phloroglucin (s. unten).

Nach ERDMANN (A. Spl. 5, 224) sollte Glykose, neben Lignose, bei der Hydrolyse des gereinigten Tannenholzes entstehen, und zwar gemäss der Gleichung:

$$C_{30}H_{46}O_{21} + 2\,H_2O = C_{18}H_{26}O_{11} + 2\,C_6H_{12}O_6;$$

schon BENTE fand diese nicht zutreffend (B. 8, 478), und neueren Forschungen gemäss erscheint es unzweifelhaft, dass die Glykose aus der Cellulose des Tannenholzes entstand, und dieses eine andere zuckerbildende Gruppe nicht enthält, so dass ERDMANN's Beobachtung auf Irrthum beruht (LANGE, H. 14, 217). Auch die sog. Glykodrupose, die nach ERDMANN (A. 138, 7) der Hauptbestandtheil der in den Birnen vorkommenden Concretionen ist, und gemäss der Gleichung:

$$C_{24}H_{36}O_{16} + 4H_2O = C_{12}H_{20}O_8 + 2C_6H_{12}O_6$$

in Drupose und Traubenzucker zerfallen soll, dürfte, insofern ihre Existenz überhaupt sicher steht, nicht von wirklich glykosidartiger Natur sein, vielmehr den Traubenzucker erst in Folge eines tieferen chemischen Eingriffes abspalten.

Vermöge eines solchen, zunächst durch Säuren, Fermente, oder gewisse Enzyme vermittelten Eingriffes, entsteht Glykose auch aus vielen zusammengesetzten Zuckerarten (Rohrzucker, Maltose, Isomaltose, Raffinose, Manna-Trisaccharid, Manna-Tetrasaccharid, u. s. f.), aus gewissen Pektinkörpern, und aus Cellulose, Stärke, Glykosan, Dextrin, Dextran, Trehalum und ähnlichen Stoffen. Insoweit diese Reactionen zur Darstellung der Glykose dienlich sind, werden sie weiter unten noch ausführlicher besprochen werden. Die, früher von einigen Forschern angezweifelte Identität der aus solchen verschiedenen Muttersubstanzen zu erhaltenden Glykosen, haben O'SULLIVAN und STERN in einer zu diesem Zwecke unternommenen Arbeit noch besonders nachgewiesen (N. 74, 289).

Auf die theilweise Umlagerung von d-Mannose und d-Fruktose in Traubenzucker, die unter dem Einflusse verdünnter Alkalien und gewisser Neutralsalze (nicht aber des Bleihydroxydes) stattfindet, wird noch weiter unten zurückzukommen sein, desgleichen auf die theilweise Umwandlung von d-Mannose in d-Glykose beim Durchgange durch den thierischen Körper (NEUBERG und MAYER, H. 37, 530).

Was die Stärke betrifft, so scheint es, dass bei der Einwirkung von Säuren, primär, wenn auch häufig in einem sehr rasch vorübergehenden Stadium, Maltose oder Isomaltose, vielleicht auch Dextrine, gebildet werden, die dann weiterhin in Traubenzucker übergehen, und dass diese Umsetzung erst in Folge des Auftretens von Rückbildungs- oder Reversionsproducten einen verwickelten Charakter erhält (DUBRUNFAUT, A. ch. III, 21, 178; MUSCULUS und GRUBER, C. r. 56, 1459; MUSCULUS und MERING, H. 2, 403; MUSCULUS, J. pr. II, 28, 502; EFFRONT, Mon. IV, 1, 513; LINTNER, Z. ang. 1892, 239). Näheres über sie soll bei Besprechung der Maltose mitgetheilt werden. Aehnlich wie Säuren wirken auch einige andere Reagentien; insbesondere wird durch Hydroperoxyd etwas Glykose gebildet (ASBÓTH, Chz. 16, 1650), sowie auch durch einige Superoxyde, z. B. Baryumsuperoxyd (CHANDELON, B. 17, 2150).

Zahlreich und ausserordentlich verbreitet sind die Enzyme, denen eine directe Verzuckerung der Stärke zugeschrieben wird, z. B. die des arabischen Gummis, der Kleie, des Wickens, des Hanfes, des Leines, der Sojabohne, der Kolanuss, der Rübe und der verschiedensten anderen Phanerogamen (GORUP-BESANEZ, B. 7, 1478 und 8, 1510; REINITZER, H. 14, 452; WOOD und WILCOX, C. 93 b, 214; KOSMANN, Bl. II, 27, 251; HILGER, C. 93 b, 695; STINGL und MORAWSKI, M. 7, 183; BÉCHAMP, Bl. III, 9, 45; KRAUCH, L. V. 23, 77; BRASSE, C. r. 99, 878 und 100, 454; GONNERMANN, Z. 45, 841 und Chz. 19, 1806; MORRIS und BROWN, S. 53, 604).

Aehnliche Enzyme finden sich nach KOSMANN, nach BROWN und MORRIS, und nach AMTHOR (H. 12, 64) auch in mehreren Flechten und Basidiomyceten, nach KOHNSTAMM (Chz. 25, R. 96) im Hausschwamme, in Agaricus melleus und in einigen anderen Hutpilzen, sowie in verschiedenen Hefenpilzen und Saccharomyceten (z. B. Sacch. pastorianus), und daher auch in dem nach BUCHNER's Vorschrift hergestellten Hefenpresssafte (MORRIS, N. 71, 196; WROBLEWSKI, Chz. 23, R. 151; PETIT, C. r. 128, 1176; EFFRONT, Chz. 24, 664); das eigentliche Hefen-Invertin kommt aber hierbei nicht in Betracht (HANSEN, C. 88, 1391).

Unter den Schimmelpilzen, die amylolytische Enzyme ausscheiden, sind zu nennen: Mucor erectus (HANSEN), Mucor alternans und racemosus (GAYON und DUBOURG, C. r. 103, 885, und A. a. 1887, 419), Mucor javanicus und dubius (WEHMER, Chz. 25, R. 170), bei denen aber zumeist nicht die Mycel-, sondern nur die kugelige Hefenform wirksam ist; Mucor Cambodja aus Reiskuchen (CHRZASCZ, Chz. 25, R. 170); Chlamydomucor oryzae aus Reisstroh, der nach WENT und PRINSEN-GEERLIGS (D. Z. 19, 1043; Chz. 19, 1681) Stärke völlig zu reiner, leicht krystallisirender Glykose verzuckert, von WEHMER aber (a. a. O.) nur als sporenlose Form des Rhizopus oryzae betrachtet wird, der seinerseits wieder mit dem Rhizopus nigricans der erstgenannten Forscher identisch sein dürfte; Aspergillus niger und glaucus (DE BARY), Aspergillus Wentii, der schon bei 16 bis 18° stark verzuckernd wirkt (WEHMER, Chz. 20, R. 145), Aspergillus oryzae (BÜSGEN, Chz. 9, 1981; COHN, Ö. 20, 332; KELLNER, MORI und NAGAOKA, H. 14, 297 und Chz. 19, 97; EYKMAN, C. 94 b, 615; NEWCOMBE, Chz. 23, R. 102; SCHIEWEK, C. 97 b, 444), und die nur schwächer wirkenden Aspergillus luchuensis und perniciosus (JNUI, C. 1902, 1243); Penicillium glaucum und luteum (DE BARY; BEHRENS, C.

98 b, 1027; GRÜSS, Chz. 23, 102); Amylomyces α oder Rouxii, auch „chinesische Hefe" genannt (CALMETTE, Chz. 16, R. 314; BOIDIN und ROLANTS, Bl. Ass. 14, 908; SANGUINATI, Chz. 21, R. 107), sowie die verwandten Amylomyceten β und γ aus japanischem und tonkinesischem Reise; Monilia sitophila jav. (WENT, C. 1901 b, 650); Eurotiopsis Gayoni (LABORDE, C. 97, 506); Oïdium fructigenum und Botrytis cinerea (BEHRENS, a. a. O.); Lactomyces acetosellae (BOULLANGER, Z. ang. 1901, 294).

Unter den Bacterien aller Classen sind, nach FERMI (C. 93, 103), CAVAZZANI (C. 93 b, 217), und EYKMAN (Chz. 25, R. 212) amylolytische Enzyme gleichfalls ganz allgemein verbreitet. Nachgewiesen sind solche u. a. in Bacillus amylobacter (VILLIERS, C. r. 113, 144), Bac. anthracis (EYKMAN a. a. O.), Bac. diphtheriae und dysenteriae (EYKMAN), Bac. fluorescens liq. Flügge (EMMERLING, B. 35, 702), Bac. maïdis (CAVAZZANI, C. 94, 162), Bac. megatherium (EYKMAN), Bac. mesentericus vulgaris (PÉRÉ, C. 96 b, 711), Bac. mycoïdes (EMMERLING, B. 30, 1870), Bac. perfringens (TESSIER und MARTELLY, Chz. 27, R. 10), Bac. pluviatilis (GRIFFITHS, Bl. III, 7, 332), Bac. ramosus (FERMI, C. 90, 538), Bac. ruber (EYKMAN), Bac. suaveolens (SCLAVO und GOSIO, C. 91 b, 253); Bac. subtilis (EYKMAN; PÉRÉ, a. a. O.; FERMI, a. a. O.); ferner in einigen Bacillen der Mundhöhle, des Darmcanales, und der Fäcalstoffe (VIGNAL, C. r. 105, 311; JAKSCH, H. 12, 116), in Grannulobacter butyricus und saccharobutyricus (BEYERINCK, C. 93 b, 690), in vielen Clostridium-Arten und Vibrionen, z. B. Vibrio KOCH (MARCANO, C. r. 95, 856; BITTER, C. 87, 69), Vibrio Metschnikowi und Vibrio cholerae (EYKMAN), sowie in Tyrothrix tenuis (PÉRÉ).

Direct verzuckernde Enzyme thierischen Ursprunges sind jene des Serums von menschlichem und thierischem Blute und der Lymphe (MAGENDIE, C. r. 23, 189; CL. BERNARD; BIAL, Pf. 52, 137; 53, 157; RÖHMANN, B. 25, 3654), der Frauenmilch (BÉCHAMP, C. r. 96, 1508), des frischen thierischen Protoplasmas (FOKKER, C. r. 106, 1624), des normalen Harnes (HOFFMANN, Pf. 41, 148), der Leber (NASSE, C. 90 b, 254), der Niere und Nebenniere (CROFTAN, Pf. 90, 285; GÉRARD, C. r. 134, 1248), sowie insbesondere die der Schleimhaut aus den oberen Partien des Dünndarmes verschiedener Säugethiere, und die des Darmsaftes aus der THIERY'schen Fistel (RÖHMANN, Pf. 41, 411; GRÜNERT, Centr. f. Phys. 5, 285; BASTIANELLI, C. 90 b, 588; PREGEL, Pf. 61, 359; KRÜGER, Biol. 37, 229). Eingehende quantitative Versuche in dieser Richtung stellten FISCHER und NIEBEL an (C. 95, 499), und zwar wurden

geprüft: 1. Blutserum von Pferd, Rind, Schaf, Ratte, Gans, Huhn, Karpfen, Brasse, Flussbarsch, Hecht, Aal, Schleie und Zander; 2. Infusionen: a) der Schleimhäute des Kropfes von Hühnern, des Magens von Pferden und Rindern, des Dünndarmes von Kalb, Rind, Pferd, Schaf, Kaninchen und Huhn, sowie des Darmes von Ringelnattern; b) des Pankreas von Pferd und Rind; c) der Schilddrüse von Pferden; d) der Hoden von Stieren; e) der Galle von Rind und Schwein. Durch diese sämmtlichen enzym-haltigen Lösungen und Extracte wurde Stärke in allen Fällen, und von allen Lösungen fast gleichmässig hydrolysirt. — Analog wirkende Enzyme finden sich auch im Darme der z. B. im Busen von Neapel massenhaft vorkommenden Aplysien (Röhmann, C. 1900, 50), im Verdauungssafte der Lepidopteren (Sawamura, C. 1902b, 389), sowie in gewissen Pilzthieren und Mikrozymen (Béchamp, Chz. 16, 1922).

Ob alle diese pflanzlichen und thierischen Fermente und Enzyme die Stärke wirklich unmittelbar und ausschliesslich, oder wenigstens vorwiegend in Glykose überführen, ist nur bei einzelnen von ihnen, z. B. denen des Blutes und der Lymphe, mit einiger Bestimmtheit bejahend entschieden, zumeist aber noch sehr fraglich, um so mehr, als sich verschiedene Stärkearten auch verschieden resistent erweisen, und die Enzyme weder immer einheitlich, noch, wenn einheitlich, immer in gleicher Wirksamkeit zur Ausscheidung gelangen; mit Gewissheit ist es jedoch bekannt, dass die eigentliche Diastase, das wesentliche Enzym des Malzes, aus der Stärke nicht Traubenzucker giebt, sondern allein Maltose, die sich mittelst Diastase nicht in Traubenzucker umwandeln lässt (Dubrunfaut, A. ch. III, 21, 178; Schulze, B. 7, 1047; Brown und Heron, A. 199, 201; Ling und Baker, S. 71, 512). Einige widersprechende Angaben erklären sich vermuthlich dadurch, dass Gerste, Weizen, Mais, und vielleicht noch mehrere Getreidearten, ferner auch Malz (Issaew, C. 1901, 405), Hefe (Effront, Chz. 24, 664), sowie Speichel, Blutserum, Pankreas und Darmsaft (Hamburger, Pf. 60, 453; C. 95, 1181), noch ein zweites Enzym, eine sog. Amylo-Glykase, enthalten, die in der That Stärke in Traubenzucker umzusetzen vermag, und zuweilen neben Diastase, in wechselnder Menge, in die wässerigen Auszüge übergeht (Lintner, Chz. 16, R. 160). Bereits Cuisinier (S. ind. 27, 226 und 241; Z. 36, 276) bemerkte, dass der, bei etwa 35° bereitete wässerige Auszug von Malz oder ungekeimter Gerste die Stärke zwar nur allmählich löse, sie aber dann rasch

und vollkommen in Traubenzucker verwandle, und schloss hieraus auf das Vorhandensein zweier Enzyme, der Amylo-Glykase, die wesentlich aus bereits verflüssigter Stärke Glykose, und der Amylo-Maltase, die aus fester Stärke lösliche, und aus dieser Maltose und Dextrin bilde. GÉDULD beobachtete ebenfalls (C. 91 b, 323), dass die Amylo-Glykase der ungekeimten und gekeimten Getreidekörner theilweise in kaltem Wasser löslich sei, und Stärke, bei 50 bis 60° aber auch Maltose und alle Dextrine, vollständig in Traubenzucker überführe. Aehnliche, Stärke nicht verflüssigende, bereits gelöste aber verzuckernde Enzyme fand auch LINTNER in den ungekeimten Körnern der Gerste und des Weizens auf (Chz. 10, R. 190; C. 89, 77). Nach SYNIEWSKI (A. 309, 296) beruht die Hydrolyse der Stärke, die einige Forscher der Diastase zuschreiben, auf dem verzuckernden Vermögen solcher Glykasen gegenüber gewissen Dextrinen, besonders bei langdauernder Einwirkung; doch verhalten sich auch in dieser Hinsicht nicht alle Diastasen gleich, so z. B. soll die, noch später zu besprechende Taka-Diastase die Stärke nach BARTH (Z. ang. 1901, 371) theilweise, nach HILL (Chz. 25, 602; Pr. S. 17, 184) sogar fast vollständig in Traubenzucker umwandeln, und zwar ohne Bildung stabiler Dextrine als Zwischenproducte.

Die Möglichkeit der Ueberführung von Cellulose in Glykose war bereits GAY-LUSSAC und BRACONNOT (A. ch. II, 12, 172) bekannt; PAYEN (C. r. 18, 271; 48, 210), sowie BLONDEAU (A. ch. III, 68, 462) erforschten den Vorgang näher, und ersterer erhielt z. B. durch 12stündiges Kochen von einem Theile Tannenholz, vier Theilen Wasser und 0,4 Theilen Salzsäure, aus je 100 Theilen wasserfreien Holzes 21,3 Theile Traubenzucker; durch höhere Temperatur (180 bis 200°) und gesteigerten Druck wird die Reaction beschleunigt, wie schon MELSENS, unter Anwendung zwei- bis dreiprocentiger Schwefelsäure, fand (Näheres s. unten). Ueber die Art und Weise dieser Ueberführung lässt sich jedoch vorerst Genaueres nicht angeben, da die Natur der Cellulose, ungeachtet zahlreicher ihr gewidmeter Arbeiten, noch viel zu ungenügend bekannt ist; CROSS und BEVAN z. B., die ihr seit Jahren nachforschen, glauben auch neuerdings noch, nicht mehr aussprechen zu können, als dass „Cellulose“ einen ausgedehnten, unter Umständen sehr stabilen Complex darstelle, dessen quantitative Erforschung unzureichend sei, und über dessen chemische Beschaffenheit man nur Mangelhaftes wisse; sicher scheint ihnen wohl nur das Eine fest zu stehen, dass Cellulose weder eine ein-

fache Polyaldose, noch ein Anhydrid von Polyaldosen sein könne, sondern neben Aldose-Kernen u. a. jedenfalls eine keton-artige Gruppe enthalte (B. 34, 1516; Chz. 25, 180); dieser Ansicht sind auch FENTON und GOSTLING, da, gleich anderen Ketosen, auch Cellulose bei der Einwirkung von trockener Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure (am besten in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff gelöst), neben Glykose und Sacchulmin (?) viel ω-Chlor- (oder Brom-) Methylfurol ergiebt (C. 1901, 681; Pr. S. 17, 166; Chz. 17, 102).

Ueber die Eintheilung der Cellulosen in mehrere Haupt- und Untergruppen ist schon weiter oben berichtet worden; an dieser Stelle kommen wesentlich die sogen. echten und die Hemicellulosen in Betracht. Nachdem schon WIELER (L. V. 32, 363), HOFFMEISTER (L. J. 17, 2; L. V. 39, 461), und Andere die Verschiedenheit der, das feste Gerüst der Pflanzen bildenden Cellulosen von den als Reservestoff abgelagerten Reserve-Cellulosen, sowie die veränderliche Zusammensetzung der Cellulose selbst bei einer gegebenen Pflanzensubstanz nachgewiesen hatten, stellten die eingehenden Untersuchungen von SCHULZE (B. 23, 2579; 24, 2777; H. 16, 386 und 19, 38; Chz. 19, 1466) und WINTERSTEIN (H. 17, 391) die erwähnten beiden Hauptgruppen endgültig fest, und charakterisirten sie durch ihr verschiedenes Verhalten gegen verdünnte (ein- bis zweiprocentige) Säure. Zu den echten, durch solche Säuren nach den Befunden dieser Forscher sowie GILSON's (Chz. 19, 1465) schwer angreifbaren Cellulosen gehören z. B. die der Lupinen- und Erbsensamen, der Lupinensamen-Schalen, die der Weizenkleie, der Kaffeebohnen, der Cocosnuss, des Rothtannenholzes, des Roggenstrohes, des Rothklees, der Sesamkuchen, der Rüben, des Kohles, und der Baumwolle; alle diese Cellulosen sind Glykocellulosen, d. h. sie geben bei der Verzuckerung ausschliesslich oder ganz vorwiegend Traubenzucker, den man aus mehreren von ihnen in reinster Form und krystallisirt abscheiden kann. Galaktose entsteht dabei nicht, Mannose hin und wieder (aus Kaffeebohnen-, Cocosnuss-, Sesamkuchen-Cellulose), Arabinose und Xylose ziemlich häufig (aus Lupinensamen-, Erbsenschalen-, Roggenstroh-, Rothklee-Cellulose), jedoch meist in kleinen Mengen; diese Cellulosen verhalten sich also wie gemischte Anhydride, in denen aber der Glykose-liefernde Bestandtheil meistens weitaus überwiegt, wie denn überhaupt die Glykocellulose die verbreiteteste und in allen anderen fast stets mit enthaltene Cellulose ist; nach GILSON (C. 93b, 531) kann sie auch am leich-

testen, und nach JOHNSON (Chz. 19, R. 373) sogar ausschliesslich, in krystallisirtem Zustande (in Sphärokrystallen) erhalten werden.

Die, durch verdünnte Säuren leicht angreifbaren Hemicellulosen, die auch lösliche Cellulosen heissen, nach HOFFMEISTER (L. V. 39, 461) aber besser als Cellulosegummi zu bezeichnen wären, sind in kalter fünfprocentiger Natronlauge ziemlich leicht, in heissen verdünnten Lösungen der Alkalien und Erdalkalien sehr leicht löslich, werden durch Säuren wieder ausgefällt, und verhalten sich gegen Jod-Reagentien, und in der Regel auch gegen Kupferoxydammoniak (REINITZER, H. 23, 175), wie die echten Cellulosen. Derartige Hemicellulosen enthalten zahlreiche Samen, z. B. die der Erbse, Bohne, Sojabohne, gelben und blauen Lupine, der Kaffeebohne, der Dattel, der Cocos- und Palmnüsse, der Kresse, Päonie und Balsamine, u. s. f. Mit verdünnten organischen und mineralischen Säuren behandelt, geben die Hemicellulosen sehr leicht 25 bis 56 Proc. ihres Gewichtes ab, und liefern dabei meist gleichzeitig mehrere Zucker, und zwar neben Glykose auch viel Galaktose, Mannose, Arabinose, Xylose, u. s. f., zuweilen auch sogen. pflanzliches Amyloid. Die Cellulosen des Tannen- und Buchenholzes, der Weizenkleie, des Rothklees, des Kaffees, und des Lupinensamens, ergeben nach WINTERSTEIN (H. 17, 391) bei einstündigem Kochen mit Schwefelsäure (von 1,25 bezw. 5 Proc.) 1,56 bis 2,96 bezw. 4,29 bis 8,39 Proc. Verlust, bei halbstündigem Stehen mit Salpetersäure von 1,15 specifischem Gewicht bei 60° C. 3,43 bis 6,99 Proc., und bei viertägiger Behandlung mit Natronlauge von 5 bezw. 10 Proc. in der Kälte 3,96 bis 17,38 bezw. 31,10 bis 45,05 Proc.; waren sie aber vorher längere Zeit getrocknet, z. B. 48 Stunden bei 105°, oder standen sie mit fünfprocentiger Natronlauge in Berührung, so sind sie erheblich leichter angreifbar.

Wie in vielen ähnlichen Fällen, so ist aber auch hier das Princip der Classification kein völlig zutreffendes, d. h. Cellulosen und Hemicellulosen sind durch verschiedene Uebergangsstufen verbunden, und keineswegs stets strenge von einander zu trennen; quantitative Bestimmungen der Hemicellulosen in Zellwänden und dergl. sind daher noch kaum möglich (KLEIBER, L. V. 54, 161), und Angaben wie die HOFFMEISTER's (L. V. 48, 501; 50, 347), denen gemäss an Procenten Cellulose und Hemicellulose Hanfkuchen 1,6 + 2,5 enthalten, Leinkuchen 3,6 + 2,5, Roggenkleie 2,5 + 16,8, Weizenkleie 5,4 + 17,8, Leindottersamen 2,7 + Spuren, Rübkuchen 2,9 + Spuren, trockene extrahirte Sonnen-

blumensamen 2,78 + 6,70, sind nur als vorläufige anzusehen. Auch im Verhalten gegen heisse verdünnte Säuren erweisen sich Cellulosen und Hemicellulosen nur als gradweise verschieden, d. h. Repräsentanten beider Classen werden, je nach ihrer Natur, mehr oder weniger, rasch oder nur allmählich angegriffen (SCHULZE, Chz. 19, 1466).

Unter den echten Cellulosen ist sehr widerstandsfähig gegen Säuren die der Baumwolle, und ihre Hydrolyse gelingt daher nur mittelst concentrirter Säure; FLECHSIG verzuckerte 250 g reinster Baumwoll-Cellulose mit 1250 g reiner Schwefelsäure von 75 Proc. Anhydridgehalt, und erhielt als Endproduct reine krystallisirte Glykose (H. 7, 523); nach VOSWINKEL und LINK entsteht aber auch etwas Xylose (B. 24, 2285). Statt der Schwefelsäure kann man auch concentrirte Salzsäure oder starke Chlorzinklösung verwenden (BRACONNOT, A. 12, 172; BÉCHAMP, A. 100, 367), nach RAYNAUD und BONNA (Z. 53, 244) auch Zinkäthyl; die mittelst Salpeterschwefelsäure erzeugte Schiessbaumwolle soll, beim Stehen im Sonnenlichte, oder beim Erwärmen im Wasserbade auf 50°, eine allmähliche, tiefere Zersetzung erleiden, und dabei, neben Stickstoffoxyden, Ameisensäure, Oxalsäure, und Gummi, auch eine erhebliche Menge (14 Proc.) Traubenzucker liefern (LUCA, C. r. 59, 487; MUNROË, N. 49, 259).

Aus krystallisirter Cellulose erhält man bei der Hydrolyse, die schon mit verdünnter Säure erfolgt, nur Glykose (GILSON, Chz. 17, R. 280; Chz. 19, R. 6), und das Nämliche gilt nach SHERMAN (Am. 19, 242) für die Cellulose der Weizenkörner, nach PRINSEN-GEERLIGS (Chz. 21, R. 150) für die des Zuckerrohres, nach BOURQUELOT und HÉRISSEY (J. ph. VI, 11, 330) für die der Enzianwurzel, und nach DREYFUS (H. 18, 358) und WINTERSTEIN (H. 19, 521) für die der meisten höheren Pilze und zahlreicher Bacterien.

Gewisse zarte pflanzliche Cellulosen werden schon durch ganz verdünnte Mineralsäuren, durch Eisessig bei 65°, durch Kochen mit Huminsäuren und Wasser im Dampftopfe, durch Erhitzen mit Wasser unter Hochdruck, ja selbst durch Kochen bei gewöhnlichem Drucke verzuckert (HOFFMEISTER, L. J. 17, 239; BORNTRAEGER, C. 1900b, 1202); auch reines schwedisches Filtrirpapier giebt, mit Wasser einige Zeit auf 200° erhitzt, Glykose (MULDER, J. pr. I, 32, 336; 39, 950).

Unter den Hemicellulosen sind einige ganz ausserordentlich widerstandsfähig gegen Säuren, z. B. die der Kaffeebohnen (s. bei

Mannose), andere aber, z. B. die der Zellwände des Gersten-Mehlkörpers und des Parenchyms von keimendem Mais, sowie die der Mittel-Lamellen des Kartoffel- und Möhren-Parenchyms, werden schon durch Salzsäure von 0,1 Proc. leicht und rasch hydrolysirt (REINITZER, H. 23, 174).

Enzyme, die Cellulosen und Hemicellulosen mit mehr oder weniger Leichtigkeit zu verzuckern vermögen, sogen. Cytasen, sind ebenfalls beschrieben worden. Die ersten Beobachtungen über ihr Vorkommen in Sclerotinien, Botrytis-Arten, und einigen Pilzen der Gattung Merulius, veröffentlichten 1886 und 1888 DE BARY, WARD, HARTIG, KISSLING, und BEHRENS; seither wurden sie mit Bestimmtheit nachgewiesen: in Agaricus melleus, dem Hausschwamme und vielen Hutpilzen (ZOPF; WORTMANN, H. 6, 150; KOHNSTAMM, Chz. 25, R. 96; ITERSON, Bioch. 1, 658), in Aspergillus Wentii (WEHMER, Chz. 20, R. 145), Aspergillus oryzae (NEWCOMBE, Chz. 23, R. 102), Monilia sitophila (WENT, C. 1901b, 650), Botrytis cinerea (BEHRENS, C. 98b, 1027), in den zur Bereitung der Soja dienenden Schimmelpilzen (PRINSEN-GEERLIGS, Chz. 20, 68), in Bacillus amylobacter (HOPPE-SEYLER, H. 10, 401), Bacillus fermentationis cellulosae (OMELIANSKY, C. 1900, 918; 1902, 1068), in den Bacillen, die verwundete Rüben befallen (POTTER, Chz. 27, 171), in dem in der Luft sehr verbreiteten Bacillus ferrugineus (ITERSON, a. a. O.), und in vielen anderen anaëroben und auch aëroben Bacterien (DUCLAUX, C. 96b, 502; ITERSON, a. a. O.). Aber auch in höheren Pflanzen sind Cytasen weit, vermuthlich sogar ebenfalls ganz allgemein verbreitet; sie finden sich in den keimenden Samen des Hafers, der Gerste und anderer Körnerfrüchte, daher namentlich im Malz (BROWN, N. 65, 115; NEWCOMBE, Chz. 22, R. 72; LINTNER, C. 94b, 499; GRÜSS, C. 96, 313 und 1902, 1277), in den keimenden Samen der Zwiebeln, Spargel, Dattel- und Livistonia-Palmen (REISS, Bot. 7, 322; BOURQUELOT), in den Cotyledonen der weissen Lupine und der Dattel sowie im Dattelerndosperm (NEWCOMBE, Chz. 23, R. 102), und gerathen auch zuweilen in den Bienenhonig (KETEL, Apotheker-Ztg. 1892, Nr. 71). — Thierische Säfte enthalten gleichfalls nicht selten Cytasen, z. B. der Lebersaft der Schnecke Helix pomatia, der Magensaft der Krebse, der Darmsaft des Mehlwurmes, und vielleicht auch der Darmsaft einiger Fische (BIEDERMANN und MORITZ, Pf. 73, 219 und 236); auch die Darmsäfte der körnerfressenden Vögel und die der Pflanzenfresser, z. B. der Ziegen, führen Cytasen (BROWN und MORRIS, a. a. O.; MÜLLER,

Pf. 83, 618), doch ist es, wie schon TAPPEINER hervorhob, wenig wahrscheinlich, dass sie die Cellulosen glatt in Glykose überführen, wie denn überhaupt die Art der durch die Cytasen bewirkten Umsetzungen, und die Natur der entstehenden Producte der näheren Erforschung noch gar sehr bedürfen. Ueberdies ist, auch den Cytasen gegenüber, das Verhalten der Cellulosen und Hemicellulosen ein sehr wechselndes; viele der letzteren werden z. B. durch die thierischen Cytasen und die Malzenzyme leicht verzuckert, während andere, z. B. in keimenden Samen auftretende, äusserst widerstandsfähig sind (REINITZER, H. 23, 175).

Unter den Substanzen vegetabilischen Ursprunges, die Traubenzucker zu liefern vermögen, seien ferner noch hervorgehoben:

1. Das Lichenin, $C_6H_{10}O_5$ (auch Moosstärke genannt), und das Isolichenin des isländischen Mooses und verwandter Moose (BAUER, J. pr. II, 34, 46; STENBERG und KLASON, B. 19, 2541; HÖNIG und SCHUBERT, M. 8, 452; ERRERA, C. r. 101, 253; NILSON, C. 93b, 942).

2. Die eigenthümliche, leicht und völlig verzuckerbare Cellulose einiger Lebermoose (STENBERG und KLASON, B. 19, 2541; N. Z. 17, 257).

3. Die von WINTERSTEIN aus den Membranen einiger Pilze ausgezogenen, schon in verdünntem Alkali löslichen, und leicht zu d-Glykose hydrolysirbaren Kohlenhydrate (B. 26, 3098 und 28, 774; H. 19, 521 und 21, 134). Der Steinpilz, Boletus edulis, enthält Paradextran, $C_6H_{10}O_5$, das durch Alkohol als weisse oder gelbliche, amorphe, feinfaserige Masse gefällt wird, mit Wasser eine opalisirende gefärbte Lösung giebt, in Kupferoxydammoniak unlöslich, in fünfprocentiger Kalilauge leicht löslich ist, sich mit Jod und Chlorzinkjod gelb färbt, und durch Schwefelsäure allmählich zu Traubenzucker hydrolysirt wird. — In Polyporus betulinus ist Paraisodextran, $C_6H_{10}O_5$, vorhanden, eine weisse, amorphe, nicht reducirende Masse; in kaltem Wasser und verdünnten Säuren ist es unlöslich, in concentrirten Säuren und sechsprocentiger Natronlauge langsam löslich, zeigt in dieser Lösung für $c = 4$ etwa $\alpha_D = +240^0$, und wird aus ihr durch Alkohol, Chlorkalium, Chlorammonium, Ammonium-, Natrium-, und Magnesium-Phosphat, sowie durch Säuren, ausgefällt; mit Jod und Schwefelsäure färbt es sich schön blau, und die (nur langsam erfolgende) Hydrolyse ergiebt allein Traubenzucker. — Ein ganz ähnliches Kohlenhydrat, $C_6H_{10}O_5$, das Pachyman, enthält, wie zuerst CHAMPION wahrnahm (C. r. 75, 1526), bis zu

80 Proc. Pachyma Cocos, und anscheinend auch Mylitta lapidescens (WINTERSTEIN, A. ph. 233, 938); es ist in Wasser unlöslich, in verdünntem Alkali löslich und daraus durch Kohlensäure als Gallerte fällbar, zeigt keine deutliche Drehung, färbt sich mit Jod und Schwefelsäure nicht blau, sondern gelb, und liefert bei der Hydrolyse nur d-Glykose.

4. Die dextrinartigen Stoffe, die in manchen Naturweinen, und bisweilen zu 6 bis 9 Proc. im Honig vorkommen, deren Einheitlichkeit jedoch mehr als zweifelhaft, und deren Natur noch wenig erforscht ist (LIST, Chz. 14, 804; AMTHOR und STERN, Z. ang. 1889, 575; RAUMER, Z. ang. 1889, 606, und F. 33, 397; HILGER und KÜNNMANN, C. 96b, 476; BECKMANN, Chz. 25, 788; HILGER und LINTNER, Chz. 25, 788).

5. Das Everniin, der Schleim der Flechte Evernia prunastri (STÜDE, A. 131, 241), ferner der Schleim der Laminaria-Alge (BAUER, B. 22, 618), der Schleim der Lein- und der Flohsamen (BAUER, J. p. II, 30, 367 und N. Z. 14, 162; L. V. 40, 480; HILGER und ROTHENFUSSER, B. 35, 1841), und möglicherweise auch der Quittenschleim (BAUER, L. V. 39, 469; TOLLENS, Z. 41, 981), sowie der Schleim von Colocasia antiquorum (YOSHIMURA, C. 96, 46).

6. Das sogenannte pflanzliche Glykogen, dessen Identität mit dem noch später zu besprechenden thierischen nach einigen Forschern, z. B. CLAUTRIAU (Chz. 19, 906), sowie HARDEN und YOUNG (S. 81, 1224), zwar höchst wahrscheinlich, aber doch keineswegs unumstösslich bewiesen ist. Es findet sich, wie zuerst 1868 DE BARY und KÜHNE darthaten, als weit verbreiteter, bis zu einem Betrage von 15 bis 30 Proc. der Trockensubstanz ansteigender, und daher eine Hauptform des plastischen Materials darstellender Reservestoff in vielen Mycetozoen (z. B. Aethalium septicum), Pilzen, Mucorarten, Basidiomyceten, und Bacterien (ERRERA, C. r. 101, 253; LINDNER, C. 96b, 938; MEYER, C. 1900b, 56), und namentlich auch in langsam und auf zuckerreichen Nährböden wachsender Hefe (ERRERA und LAURENT, C. 88, 252). Die einschlägigen Beobachtungen stimmen jedoch nicht durchwegs überein: Nach CREMER (Biol. 31, 188 und 211; Z. 44, 480 und 497) bildet durch Selbstgährung glykogenfrei gewordene, sogenannte Carenzhefe bei 28° neues Glykogen schon binnen einigen Stunden aus Glykose, Fruktose und Rohrzucker, und binnen einigen Tagen aus Galaktose und Mannose, während sie Glycerin, Arabinose, Rhamnose, Sorbinose, Milchzucker, und auch Glykogen selbst, nicht assimilirt; nach BOKORNY hingegen (D. 303, 115; C. 97,

553) vermag Hefe, ausser aus den erstgenannten fünf Zuckerarten, auch aus Arabinose, Xylose, Rhamnose, Milchzucker, Maltose, Sorbinose, Erythrit, Mannit, und Inosit Glykogen aufzubauen. Vielleicht sind diese Differenzen dem Umstande zuzuschreiben, dass sich nach KAYSER und BOULLANGER (C. 98 b, 440) die Glykogenbildung als eine sehr wechselnde, und von Temperatur, Luftzufuhr, Gehalt der Lösung an stickstoffhaltiger Nährsubstanz, Gegenwart freier Säure, Betrag des Zuckergehaltes u. s. f., in hohem Grade abhängige zeigt, dass ferner der Nachweis geringer Glykogenmengen in den Hefezellen unsicher, und nur sehr schwer zu führen ist (BRAUN, Chz. 25, R. 242), — am besten noch mittelst Jodlösung (GRÜSS, Chz. 27, R. 26), — und dass endlich die Ablagerung und Erhaltung des gebildeten Glykogens sehr verwickelten Gesetzen zu folgen scheint. So z. B. giebt der aus frischer Hefe abgepresste Saft schon nach sechs bis zwölf Stunden die anfangs sehr deutliche Glykogen-Reaction nicht mehr, zeigt sie aber wieder, wenn man ihn mit 10 bis 30 Proc. Glykose oder Fruktose versetzt und 60 Stunden bei 10 bis 12° stehen lässt, was auf synthetische, durch das Protoplasma oder durch Enzyme vermittelte Umwandlungsvorgänge hinzuweisen scheint (CREMER, B. 32, 2062). Nach MEISSNER (C. 1900 b, 771 und 1026) sollen Neubildung und Verbrauch von Glykogen zwei stets gleichzeitig, und unabhängig von einander verlaufende Processe sein, da die Prüfung von 28 Weinhefenrassen ergab, dass sie sämmtlich bei Beginn der Gährung wenig Glykogen enthalten, es im Verlaufe der Hauptgährung allmählich (aber nicht gleichmässig in den Zellen vertheilt) bis zu 33 Proc. der Trockensubstanz anhäufen, sodann aber, während in der Lösung noch Zucker vorhanden ist, theilweise schon wieder verbrauchen; vermuthlich führen verschiedene Hefenenzyme bald Glykogen in Traubenzucker, bald Traubenzucker in Glykogen über, und dieses wäre daher, ähnlich wie die Stärke in der Kartoffel, als transitorischer Reservestoff aufzufassen, der nicht erst angegriffen wird, wenn schon Mangel an Traubenzucker herrscht.

HENNEBERG glaubt übrigens dem Glykogen den Charakter als Reservestoff mindestens hinsichtlich der meisten Hefen gänzlich bestreiten zu sollen, da sich Glykogen zwar zu zwei und mehr Procenten in ausgepresster Hefe vorfinden kann, aber niemals in den Reservezellen auftritt, und hinsichtlich seiner Menge je nach den äusseren Umständen so ausserordentlich wechselt, dass es weniger ein regelmässiger und nutzbringender Bestandtheil der Hefe zu sein scheint, als eine Art Indicator für den reichlichen

Zuckergehalt der gährenden Lösung. Auch enthalten manche Mikroben, wie Sacch. exiguus und die sogenannte Milchzuckerhefe, niemals Glykogen, und andere, z. B. der sogenannte Sacch. apiculatus, nur geringe Mengen, und auch diese nur unter besonderen Cultur-Bedingungen (C. 1902b, 1515; 1903, 344); bei gewissen Heferassen scheint aber allerdings die Glykogenbildung doch eine allgemeine und erbliche Eigenschaft zu sein (HENNEBERG, Bl. Ass. 20, 1192), und dass eine solche ganz zwecklos erworben worden wäre, ist wenig wahrscheinlich. Vielleicht kommt die Fähigkeit, Glykogen zu erzeugen und anzuhäufen, hauptsächlich solchen Hefen zu, die auch reich an kräftigen, Glykogen verzuckernden Enzymen sind (DELBRÜCK, Ö. 32, 695).

Kocht man wässerige oder alkoholische Hefenauszüge mit FEHLING'scher Lösung, löst den Niederschlag in Salzsäure, und fällt mit Alkohol, so erhält man ein in Wasser leicht lösliches, rechtsdrehendes, nicht reducirendes Hefengummi, und im Rückstande verbleibt eine eigenthümliche, schon durch verdünnte Säuren sehr leicht verzuckerbare Cellulose, die bei anhaltendem Kochen mit Wasser grösstentheils in Lösung geht; Alkohol fällt aus dieser Lösung Glykogen, das stark rechtsdrehend ist und bei der Hydrolyse Traubenzucker liefert (SALKOWSKI, Pf. 52, 554; C. 91, 224). Nach CREMER (C. 94b, 245; Z. 44, 490), sowie HARDEN und YOUNG (a. a. O.) ist das reine Hefenglykogen ein weisses, neutrales Pulver, besitzt nach vorsichtigem, im Vacuum über Phosphorsäureanhydrid bei 100° beendigtem Trocknen die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$, opalisirt in wässeriger Lösung und zeigt $\alpha_D = +198,9°$, färbt sich mit Jod roth (je nach Herkunft und Reinheit des Präparates verschwindet die Färbung bei 58 bis 60 oder bei 72 bis 73°), giebt mit Barytwasser einen Niederschlag, wirkt nicht reducirend, und wird durch verdünnte Säuren, sowie durch Diastase, Ptyalin und Pankreatin in Traubenzucker übergeführt; Invertin (und auch Hefe selbst) hydrolysirt zur Lösung zugesetztes Glykogen nach KOCH und HOSAEUS nicht (Chz. 18, R. 228), wohl aber vermag dies der nach BUCHNER's Verfahren dargestellte Hefen-Presssaft (s. bei d-Glykose); auch bei der sogenannten Selbstgährung der Hefe, Presshefe, und Dauerhefe, wird das innerhalb der Zellen befindliche Glykogen durch ein Endoenzym hydrolysirt und dann theilweise vergohren (HARDEN und ROWLAND, Chz. 25, 1063; ALBERT, C. 1901 b, 1209). SALKOWSKI (B. 27, 3325) vermochte ein Hefen-Glykogen nicht zu erhalten, und vermuthet, das so benannte Product sei identisch mit dem, beim anhaltenden

Kochen mit Wasser unter Druck löslichen Theile der Hefencellulose, der sogenannten Erythro-Cellulose, bezw. mit einer Vorstufe oder einem Umwandlungsproducte dieser Substanz. Die, aus Hefencellulose, dem Rückstande des Hefengummis (s. bei d-Mannose) isolirte Erythro-Cellulose ist, wiederholt mit Alkohol und Aether gefällt, und bei 110 bis 120° getrocknet, ein weisses Pulver, giebt mit Wasser eine schwach opalisirende Lösung, zeigt Rechtsdrehung ($\alpha_D = +173{,}7^0$), ist unlöslich in Alkohol, färbt sich mit Jod braunroth, wird durch Barytwasser gefällt, und liefert bei der Hydrolyse durch verdünnte Säuren oder Ptyalin d-Glykose. Die Zusammensetzung ist $(C_6H_{10}O_5)n + H_2O$.

7. Das Cellulosan, das sich, neben Dextrin, zu etwa 0,3 Proc. bei der Vergährung von Stärke mittelst Bacillus amylobacter bildet; aus Wasser, bezw. Alkohol, erhält man es in opaken Krystallen der Formel $C_6H_{10}O_5 + 1^1/_2 H_2O$, bezw. $(C_6H_{10}O_5)_6 . C_2H_6O + 5H_2O$, die das Krystallwasser bei 110° verlieren; es ist weder reducirend noch gährungsfähig, löst sich etwas in kaltem Wasser, zeigt wasserfrei $\alpha_D = +159{,}42^0$, und verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin (VILLIERS, C. r. 122, 536).

8. Die Amylane, die zuerst von O'SULLIVAN (N. 44, 258) im Weizen, im Roggen, und in der Gerste aufgefunden wurden, in deren unreifen Körnern sie nach JESSEN-HANSEN (Chz. 21, R. 78) zu zwei bis vier Proc. der Trockensubstanz enthalten sind, und die nach LINDET (Bl. Ass. 20, 1223) auch im Malz vorkommen; das α-Amylan, $C_6H_{10}O_5$, ist ein weisser Körper, der in kaltem Wasser unlöslich ist, in heissem gelatinirt, Kupferlösung nicht reducirt, und in einprocentiger Lösung $\alpha_j = -24^0$ zeigt; das β-Amylan löst sich in kaltem Wasser, besitzt in einprocentiger Lösung die Drehung $\alpha_j = -73^0$, und wird durch Kochen mit Kalkmilch in eine Modification übergeführt, deren Rotation nach O'SULLIVAN $\alpha_j = -144^0$, nach LINDET $\alpha_D = -137{,}5^0$ beträgt. Nach JODLBAUER (Chz. 14, 792) kommen einige Amylan-ähnliche Stoffe auch im Bier vor, reagiren neutral oder schwach sauer, sind durch Bleiessig, theilweise auch durch Bleizucker fällbar, und besitzen Rechtsdrehung, die von etwa $\alpha_D = +36^0$ bis etwa $\alpha_D = +288^0$ ansteigt. LINTNER fand (Z. ang. 1890, 519), dass sich derartige Stoffe aus Bier, Hefendecoct, Malzextract, und aus dem wässerigen Auszuge der Getreidekörner, mittelst starker Natronlauge und Kupfersulfat in Form von Kupferverbindungen abscheiden lassen, die man reinigt, in starker Salzsäure löst, und mit Alkohol fällt, worauf man auswäscht und trocknet. Diese Amylane bilden weisse,

lockere Pulver oder durchscheinende, glasige Massen, sind nicht hygroskopisch, quellen langsam in kaltem, rasch in heissem Wasser bis zur anscheinenden Auflösung, wirken nicht reducirend, bräunen sich bei 200°, zeigen Linksdrehung (etwa $\alpha_D = -26{,}8^\circ$), und geben, wie LINDET bestätigte (a. a. O.), bei der Verzuckerung auch Pentosen, worauf schon die Entstehung von Furol beim Kochen mit Schwefelsäure, sowie das Eintreten der charakteristischen Farbenreaction hinweist. Offenbar sind also die Amylane, deren Formeln überdies noch nicht bestimmt feststehen, keine einheitlichen Körper, sondern umfassen verschiedene, in gewissen äusseren Eigenschaften annähernd übereinstimmende Bestandtheile der Getreidearten.

9. Die pflanzlichen Eiweissstoffe sollen, nach einigen Forschern, z. B. nach DETMER, in Säureamide, Amidosäuren und Glykose zerfallen können, und sich aus diesen Bestandtheilen auch wieder zu bilden vermögen; näher kann auf diese Angaben erst später eingegangen werden, und an dieser Stelle sei nur auf ihr noch völlig hypothetisches Wesen aufmerksam gemacht.

Nachgewiesen sind reducirende Substanzen, deren Identität mit Traubenzucker meist ohne Weiteres angenommen, jedoch nur selten durch ausreichende Beweise gestützt ist, beim Zerfall folgender (einheitlicher?) pflanzlicher Eiweissstoffe: 1. des Eiweisses einiger Samen, z. B. der Erbsen (SALKOWSKI und KRAWKOW, Pf. 65, 281; PAVY; WOHLGEMUTH, Chz. 24, R. 245); 2. der Nucleoproteïde der Hefe (KOSSEL, H. 3, 284 und 4, 290; KOSSEL und NEUMANN, C. 95, 228), des Gerstenembryos (PETIT, C. r. 116, 995), der Zuckerrübe (STOKLASA, Z. B. 24, 560 und 563), der Mohn- und Palmkuchen (KLINKENBERG, H. 6, 155 und 156), und gewisser Bacterien und Bacillen (BENDIX, C. 1901, 406); 3. des pflanzlichen Mucines, dessen ersten Repräsentanten ISHII im wässerigen Auszuge der Yamswurzel, Dioscorea japonica, auffand (L. V. 45, 354).

Ueber das Vorkommen amidirter Glykose im Pflanzenreiche s. unten bei d-Glykosamin.

Wie im Pflanzen-, so ist auch im Thierreiche die Glykose weit und allgemein verbreitet; vorhanden ist sie u. a. im menschlichen und thierischen Blute (TIEDEMANN 1826; THOMSON 1845; MAGENDIE 1846; CL. BERNARD 1849; SCHMIDT 1850), jedoch nur im Blutserum, nicht in den Blutkörperchen (SEEGEN, Pf. 34, 393; MERING und OTTO, Pf. 35, 467; ABDERHALDEN, H. 25, 65; SAITO und KATSUYAMA, C. 1901, 1234; PICKHARDT, H. 17, 217; MIURA, Biol.

32, 279), sowie im menschlichen und thierischen Harne (s. unten); in den Muskeln und in der Leber, namentlich auch der todtenstarren (Cl. Bernard 1848; Panormoff, H. 17, 596; Külz, Pf. 24, 52); im Chylus, zu 0,1 bis 0,2 Proc. nach Mering; in der Lymphe, zu 0,1 bis 0,15 Proc. nach Mering und Dastre (C. r. 120, 1366); im Glaskörper und im Humor aquaeus des Auges (Kuhn, Pf. 41, 200; Pautz, Biol. 31, 212); in der Cerebrospinal-Flüssigkeit von Menschen und Kälbern, zu 0,05 Proc. nach Nawratzki (C. 97, 1238) und Panzer (C. 99b, 722), zu 1 Proc. nach Zdarek (H. 35, 201), Rossi (H. 39, 183), sowie Grimbert und Coulaud (C. r. 136, 391); in der Amnios- und Allantois-Flüssigkeit, in ascitischen, ödematösen, und pleuritischen Flüssigkeiten, und in serösen Exsudaten und Transsudaten, zu 0,032 bis 0,118 Proc. (Moscatelli, H. 13, 202; Hammarsten, H. 15, 202; Pascheles und Reichel, Chz. 20, R. 160; Rotmann, Chz. 22, R. 81 und C. 98, 998); in den Nierencysten (Patein, J. ph. VI, 14, 54); zuweilen im Eiter, Schweisse, und Sputum (Bussenius, Chz. 20, R. 130); in den Puppen und Faltern, nicht aber in den Raupen vieler Schmetterlinge, z. B. des Seidenspinners (Cl. Bernard; Maignon, C. r. 137, 93); u. s. f.

Im Blute von Ochsen sind 0,5 bis 0,11 Proc., in dem von Schafen 0,05 Proc., in dem von Kaninchen 0,080 bis 0,107 Proc. Glykose enthalten (Pavy, S. 26, 346; Otto, Pf. 35, 467); bei Hunden fanden Pavy 0,08 Proc., Brasol (Pf. 1884, 211) 0,079 bis 0,162 Proc., Seegen (Pf. 34, 388) 0,10 bis 0,15 Proc. im arteriellen und venösen Blute, 0,119 Proc. im Pfortaderblute, 0,230 Proc. im Lebervenenblute, Otto (Pf. 35, 467) im Blute der Arteria cruralis 0,110 bis 0,147 Proc., in dem der entsprechenden Vene 0,102 bis 0,129 Proc. Das menschliche Blut enthält nach Otto 0,118 Proc., nach Mering 0,05 bis 0,15, höchstens 0,20 Proc. Glykose; steigt der Gehalt in Folge krankhafter Einflüsse oder pathologischer Eingriffe über 0,2 Proc., so geht, wie schon Cl. Bernard zeigte, bereits Zucker auch in den Harn über. Im Blute der Carotis und Pfortader fand Abeles (C. 87, 1562) 0,1 Proc., in dem der Lebervene, deren Gehalt schon Cl. Bernard (C. r. 31, 573) als den maximalen bezeichnete, bis 0,2 Proc. Traubenzucker; Seegen (C. 87, 1207) bestimmte den Glykosegehalt des Blutes bei Gesunden zu 0,159 bis 0,194 Proc., bei leichten Diabetikern zu 0,123 bis 0,185 Proc., bei schweren zu 0,223 bis 0,480 Proc.; ja Hoppe-Seyler beobachtete hierbei in einem Falle sogar 0,9 Proc.

Die Gehalte von Blut, Blutserum, und Serum defibrinirten

Blutes getrennt, bestimmte ABDERHALDEN (H. 23, 521), und zwar bei Rindern zu 0,071, 0,105, und 0,071 Proc., bei Pferden zu 0,053, 0,118, und 0,055 Proc.; der nämliche Forscher fand ferner (H. 25, 65) in 100 Theilen Blut und Blutserum des Stieres 0,068 und 0,102, des Schweines 0,069 und 0,121, des Schafes 0,073 und 0,101, der Ziege 0,083 und 0,126, der Katze 0,085 und 0,152, des Pferdes 0,090 und 0,150, des Kaninchens 0,103 und 0,165, und des Hundes 0,109 und 0,183 Proc. Glykose. Relativ gross, bis zu 0,2 Proc., ist nach SAITO und KATSUYAMA (a. a. O.) der Glykosegehalt des Hühnerblutes.

Indessen leiden alle diese Zahlenangaben an beträchtlichen Unsicherheiten, die theils durch die grosse Empfindlichkeit des Traubenzuckers, z. B. schon gegen Spuren von Alkalien, bedingt sind (BICKEL, Pf. 75, 248), theils durch die mannigfaltigen Schwierigkeiten der Bestimmung (PFLÜGER, Pf. 77, 552), theils endlich dadurch, dass das Blut neben Traubenzucker stets auch noch andere reducirende, theils vergährende, theils unvergährbare Bestandtheile enthält, deren Menge zudem eine wechselnde ist, und auch durch äussere Eingriffe bald vermehrt werden kann (z. B. durch Chloral-Narkose), bald aber auch (z. B. durch Morphin- oder Chloroform-Narkose) vermindert (OTTO, Pf. 35, 467; PAVY, S. 28, 250; SEEGEN, B. 18, R. 33; CAZENEUVE, C. r. 88, 596 und 864; JACOBSEN, C. 92b, 834). Ihre Natur ist noch nicht genügend aufgeklärt, doch scheinen weniger andere Zuckerarten, dextrinähnliche Stoffe, u. s. f. in Betracht zu kommen, als Glykuronsäure und deren Verbindungen (s. diese), die MAYER (H. 32, 518), sowie LÉPINE und BOULUD (C. r. 133, 138) aus dem Blute von Menschen, Rindern, Hunden und Kaninchen wirklich in Substanzen abgeschieden haben.

Endlich ist auch noch zu berücksichtigen, dass nach HENRIQUES (H. 23, 244), KOLISCH und STEJSKAL (C. 98, 686), BING (Chz. 22, R. 189), PFLÜGER (Pf. 96, 385), LÖWI (Bioch. 1, 400), und Anderen, ein grosser, ja vielleicht sogar der überwiegende Theil des Traubenzuckers nicht in freier Form, also präformirt, im menschlichen und thierischen Blute enthalten sein soll, sondern in Form sehr complicirter, aber sehr leicht spaltbarer Verbindungen, u. a. jener des Jecorins (s. unten), dessen Individualität freilich nach anderen Forschern selbst wieder dahinsteht.

Alles in allem müssen daher sämmtliche quantitative Glykosebestimmungen im Blute für unzuverlässig gelten (BENDIX, Bioch. 1, 267), auch die nach den besten einzelnen

oder combinirten Methoden, z. B. jenen von LÉPINE und BOULUD (C. r. 134, 398), ausgeführten.

Im Fleische von Pferden, Ochsen, Kälbern, Schweinen und Hammeln fand NIEBEL (C. 92b, 63), neben Glykogen, 0,83 bis 1,96 Proc., 0,31 bis 0,90 Proc., 0,98 bis 0,48 Proc., und 0,77 bis 0,05 Proc. Traubenzucker; dagegen vermochten GAUTIER und LANDI (C. r. 144, 1449) stets nur Spuren nachzuweisen, die schon nach kurzer Zeit meist völlig zersetzt waren. Nach CADÉAC und MAIGNON (C. r. 134, 1000 und 1443; 136, 120) weist der Herzmuskel die meiste Glykose auf, 0,08 bis 0,10 Proc., das System der gestreiften Muskeln nur 0,01 bis 0,04 Proc., und das der glatten noch weniger; Abschnürung oder Quetschung der Muskeln erhöht ihren Zuckergehalt oft bedeutend.

Der normale menschliche Harn enthält nach ABELES, BENCE-JONES, BRÜCKE, PAVY, und anderen Forschern mit seltenen Ausnahmen Glykose, jedoch stets nur in äusserst geringen Mengen, etwa 0,003 bis 0,009 Proc. nach BAISCH (H. 19, 339), 0,005 bis 0,06 Proc. nach LOHNSTEIN (Chz. 24, R. 140), 0,027 bis 0,178 Proc. nach BREUL (Chz. 21, R. 272; C. 97b, 1153), und 0,05 bis 0,10 Proc. nach MÜLLER und ROSENFELD (C. 88, 1728), LUTHER (C. 91, 1006 und 91b, 90), WEDENSKI (H. 13, 66 und 122), KETEL (Chz. 20, R. 306), und ALLEN (C. 94b, 628); bei Frauen soll der Zuckergehalt im Allgemeinen etwas grösser sein als bei Männern (LOHNSTEIN, a. a. O.). Die gesammte tägliche Ausscheidung schätzt BAISCH auf 0,08 bis 0,32 g, QUINQUAUD auf 0,20 bis 0,62 g (B. 24, R. 462), doch sind die individuellen Unterschiede sehr gross, so dass nach PLATT (Am. 19, 388) Minima von 0,01, und nach LONG (Am. 22, 309) Maxima von 1,71 g vorkommen, und zwar bei völlig Gesunden; durch Ernährung mit viel Kohlenhydraten wird der in 24 Stunden ausgeschiedene Gesammtbetrag an Glykose nicht gesteigert, wohl aber kann er zeitweise erheblich über den Durchschnitt, bis etwa 0,2 Proc., ansteigen (BREUL, a. a. O.). Dass der Zucker des normalen Harnes wirklich Traubenzucker ist, haben, gegenüber den Behauptungen einiger Forscher, LE GOFF (C. r. 127, 817), PATEIN und DUFAU (C. r. 128, 375), sowie DENIGÈS (Chz. 27, 618) gezeigt; meist sind aber, neben Glykose, noch bedeutende und oft überwiegende Mengen anderer Kohlenhydrate vorhanden, namentlich sogen. thierisches Gummi oder Mucin (s. unten), ferner Glykogen, Pentosen, Methylpentosen (ROSIN und ALFTHAN, C. 1901, 227), Glykuronsäure-Derivate (FLÜCKIGER, H. 9, 321; MAYER und NEUBERG, H. 29, 256), Maltose (WEDENSKI, H. 13, 122), Isomaltose (BAISCH, C. 95, 285), viel-

leicht auch amidirte Kohlenhydrate (PITTARELLI, Chz. 21, R. 283), also Stoffe, die die Erkennung des Traubenzuckers, sowie seine Bestimmung, sowohl die chemische als auch die optische, erschweren oder unsicher machen (CANTANI, F. 16, 132; CATILLON, J. ph. V. 21, 43; CARLES, J. V. ph. 21, 108; SALKOWSKI, H. 17, 228). Die Abscheidung in Form des Osazones (MORITZ, C. 90b, 885; 91, 721) oder der Benzoylverbindung (WEDENSKI, H. 13, 122), die auch noch bei Spuren Glykose gelingt, ist in solchen Fällen von besonderer Wichtigkeit; wo nur geringe Mengen Glykose neben grossen anderer Stoffe vorhanden sind, wie z. B. im Harne von Hunden, Pferden und Kaninchen (ROOS, H. 15, 513), kommt sie ebenfalls als maassgebend in Betracht (s. unten).

Zahlreiche noch später zu besprechende krankhafte und pathologische Zustände, Paralysie, Asphyxie, Anästhesie, Apoplexie (EWALD, Chz. 20, 810), geistige Erkrankungen aller Formen (RAIMANN, Bioch. 1, 225), tiefe Narkosen durch Chloroform, Chloral, Chloralamid, oder Aether (JAKSCH, C. 87, 415; PAVY; FELTZ; RITTER; MANCHOT), centrale Reizungen des Nervus vagus, depressor, oder ischiadicus (KÜLZ, Pf. 24, 97; SCHIFF; BERNARD; FILEHNE), Verletzungen der Medulla oblongata (BERNARD), Verletzung oder Durchschneidung gewisser Ganglien, Nervenenden, und Nervengeflechte (PAVY), Nervenreizungen während Schwangerschaften und Gallensteinkoliken (RUOFF, Bioch. 1, 598; EHLER, Bioch. 1, 599), Exstirpation des Pankreas (MERING; MINKOWSKI), Unterbindung des Ductus thoracicus (BIEDL), intravenöse Einspritzungen von Salzlösungen, und viele andere Eingriffe, bewirken einen erhöhten Glykosegehalt des Harnes; nach JOLLES (C. 90b, 610) kann man solche Harne als glykotische bezeichnen, d. h. sie enthalten grössere Mengen Traubenzucker (bis 0,5 Proc. und darüber), sind aber frei von den pathologischen Begleitstoffen der eigentlichen Zuckerkrankheit, z. B. Aceton, Essigsäure, Acetessigsäure, Oxybuttersäure u. s. f. Von der echten Zuckerharnruhr, Diabetes mellitus, wussten schon die mittelalterlichen indischen und arabischen Aerzte, dass sie mit der Ausscheidung eines süssen Stoffes verbunden sei, den aber erst THÉNARD 1806 isolirte, CHEVREUL 1815 krystallisirt gewann (A. ch. I, 95, 319), und BOUCHARDAT (C. r. 6, 337) sowie PÉLIGOT (C. r. 7, 106) mit Glykose identificirte; indess ist der Diabetes, wie BUNGE ausführt, nicht als einheitliche Krankheit anzusehen, sondern als Symptom, das bei einer sehr grossen Zahl grundverschiedener pathologischer Processe auftritt, über deren rein beschreibende Darstellung man

noch kaum hinausgekommen ist; der diabetische Harn kann 10 bis 12 Proc. Glykose enthalten, und die binnen 24 Stunden ausgeschiedene Zuckermenge erreicht oft 500 bis 800, zuweilen sogar 1000 g und darüber (LIVIERATO, C. 89b, 151; BUFALINI, C. 91, 102). Zustände, bei denen eine, theils nur vorübergehende, theils länger andauernde, gesteigerte Zuckerausscheidung im Harne stattfindet, und die fast alle Uebergänge von der sogen. transitorischen Glykosurie zum Diabetes darstellen, können auf mannigfaltige Weise künstlich hervorgerufen werden. Verletzungen und Exstirpationen wie die obengenannten, Unterbindungen u. s. f., bewirken stets sofort intensive Abscheidung von Zucker; desgleichen tritt diese bei Einnahme, Einathmung oder Injection zahlreicher chemischer Substanzen auf, wobei sich jedoch nicht nur verschiedene Thiere und Thierclassen, sondern selbst Individuen der nämlichen Art oft sehr abweichend verhalten. Auch menschliche Organismen zeigen sich zuweilen auffällig resistent, zuweilen wieder sind sie so empfindlich, dass schon der Genuss grösserer Mengen Bier, Champagner, Süssigkeiten, und dergl., leichte Glykosurie hervorruft (KRATSCHMER, B. 19, R. 787; MORITZ, C. 90b, 885 und 91, 721), dass nach einzelnen reichlichen Mahlzeiten vorübergehend Zucker in den Harn übergeht (BÄUMLER, Chz. 20, 810), oder dass, besonders bei üppig Lebenden, viel Bier Trinkenden, oder leicht Fiebernden, schon auf ganz geringe Kohlenhydrat-Zufuhr hin einmaliger reichlicher Zuckerabgang erfolgt (STRÜMPELL; FLEINER; NOORDEN).

Zu den genannten chemischen Substanzen gehören z. B. folgende:

1. Phloridzin und Phloretin (MERING, B. 19, R. 401; QUINQUAUD, Chz. 13, R. 205), die, in genügender Menge angewandt, auf Hunde, Katzen, Kaninchen, Vögel, Frösche, u. s. f. einwirken (THIEL, B. 20, R. 800; KÜLZ und WRIGHT, Biol. 27, 181; CREMER und RITTER, C. 92b, 659), und dem menschlichen Harne einen Gehalt von 6 bis 13,5 Proc. an reiner Glykose verleihen können (MORITZ und PRAUSNITZ, Biol. 27, 81).

2. Gewisse Alkaloide, z. B. Strychnin (LANGENDORFF, C. 87, 1228); Delphinin (RESHOP); Morphin und Cocaïn bei Menschen, Kaninchen, und Hunden (ARAKI, 15, 546; ADLER); Veratrin bei Fröschen (ARAKI, H. 16, 463); Caffeïn- und Theobromin-Verbindungen bei Kaninchen (JACOBY, C. 95, 1074). Analog scheinen sich gewisse Toxine zu verhalten, z. B. die bei ausgedehnten Verbrennungen der Haut entstehenden (VANNINI, Bioch. 1, 317),

die Hepato-Toxine (DELEZENNE, Bioch. 1, 616), Pankreas-Antitoxine (CARNOT und GARNIER, Bioch. 1, 652), u. s. f., ferner das später noch näher zu besprechende Adrenalin.

3. Curare, bei Säugethieren, Vögeln, und Fröschen, aber nie regelmässig wirkend (LANGENDORFF, a. a. O.; THIEL, a. a. O.; MORISHIMA, C. 99, 856 und Chz. 24, 637).

4. Furol, bei Fröschen (COLLIN, C. 93, 265).

5. Aether, Chloroform und Aceton, per os, subcutan, intravenös, und als Dampf eingeathmet, jedoch anscheinend nur zufolge secundärer Wirkungen (ALBERTONI, C. 88, 1214; RUSCHHAUPT, C. 1900, 1036; MÜLLER, C. 1901b, 440; SEELIG, Chz. 27, R. 58).

6. Stickstoffoxyde, salpetrige Säure (LAFONT); Nitrobenzol und Nitrotoluol (EWALD und MAGNUS); Pikrinsäure (HERTER und WAKEMAN, Chz. 26, R. 255); Amylnitrit, bei Hunden (COLLIN, B. 21, R. 754), nicht bei Vögeln (THIEL).

7. o-Nitrophenylpropiolsäure, bei Hunden, nicht bei Kaninchen (HOPPE-SEYLER, H. 7, 178), aber bei manchen Vögeln (THIEL).

8. Quecksilberchlorid, besonders bei Vögeln (SCHRÖDER, C. 93b, 1097), aber auch bei anderen Warmblütern (KOSSA, Chz. 25, R. 45).

9. Kaliumchlorat (CALM, a. a. O.).

10. Phosphor (ARAKI, H. 17, 311).

11. Hydroperoxyd (CAPRANICA und COLASANTI, B. 16, 195).

12. Uran und Uranverbindungen (LECONTE, 1851; KOBERT und WOROSCHILLSKY, Chz. 14, 1002).

13. Chromsäure und Chromate, besonders bei Hunden, und subcutan intensiver als per os (KOSSA, a. a. O.).

14. Die Natriumsalze der Kohlensäure, Essigsäure, Valeriansäure und Bernsteinsäure, sowie das Chlornatrium (nicht aber das Brom- und Jodnatrium), bei Injection einprocentiger Lösungen in das Gefässsystem (ECKHARD und KÜLZ, Pf. 96, 312).

15. Grössere Mengen starker Säuren, z. B. Salzsäure, Phosphorsäure, Salicylsäure (JAKSCH, C. 87, 415), verdünnter Blausäure und ihrer Salze, besonders Cyankalium (ARAKI, C. 91, 758; FRERICHS), Milchsäure (THIEL, B. 20, R. 800), Oxalsäure, ihrer Salze und Amide, Oxalursäure und ihrer Salze nach KOBERT und KROHL (C. 92, 117), nicht aber nach CASPARI und NATHUSIUS (Z. 45, 728; 47, 432) sowie nach NEUBERG (Z. 45, 727). In den letztgenannten Verbindungen scheint, nach KOBERT, die Gruppe

$$\begin{matrix} CO- \\ | \\ CO- \end{matrix}$$

die specifisch wirksame zu sein, und in der That veranlasst nach JAKSCH (C. 87, 415) auch schon die Einathmung von Kohlenoxyd Glykosurie; indess erfolgt diese, wenigstens bei Hunden, nur, falls reichliches Körpereiweiss vorhanden ist, oder Eiweiss und Leim (nicht Pepton) verfüttert wird, wobei sich speciell die Amido-säure-Gruppen als die Glykosurie-bedingenden erweisen (STRAUB, C. 96b, 1040; ROSENSTEIN, C. 98, 685). Da ferner auch andere irrespirable Gase, z. B. Leuchtgas, die nämliche Wirkung wie Kohlenoxyd hervorbringen, so ist nach ZUNTZ und ARAKI (C. 91, 759; H. 15, 335; H. 17, 311) eine allgemeine Ursache anzunehmen, nämlich Behinderung der Respiration in Folge Sauerstoffmangels, und Verlangsamung der Blutcirculation in Folge Abnahme der Herzthätigkeit, wozu noch Störungen aller normalen Oxydationsvorgänge, und Herabsetzung der Blutalkalescenz treten (KOBERT und KROHL, a. a. O.). Demgemäss erregt schon das Athmen im sauerstoffarmen Raume Glykosurie (ARAKI, H. 15, 546), ebenso auch die Behinderung der Athmung durch andauernde äussere Abkühlung (ARAKI, H. 16, 453), während umgekehrt die Wirkungen von Aether, Aceton, Curare, Strychnin, u. s. f. ausbleiben, wenn man gleichzeitig Sauerstoff in die Venen infundirt, oder eine energische künstliche Athmung unterhält (SAUER, Pf. 49, 423; MÜLLER, C. 1901b, 440; SEELIG, Chz. 27, R. 58). Durch übermässige Zufuhr von Luft oder von Sauerstoff wird aber nach PAVY das Eintreten von Glykosurie wieder begünstigt.

Ueber die Art und Weise der Zuckerbildung im thierischen Körper, und über ihre Quellen, herrschen noch sehr verschiedene Anschauungen, deren wichtigste später, bei Besprechung des physiologischen Verhaltens der Zuckerarten, erörtert werden sollen. An dieser Stelle mag nur einer, dem Traubenzucker besonders nahe stehenden Substanz gedacht werden, des Glykogenes.

Das Glykogen ist, nach HOPPE-SEYLER, ein nie fehlender Bestandtheil fast aller thierischen, in Entwickelung begriffenen Zellen, und lässt sich in den meisten Fällen als ein, der Stärke analoger thierischer Reservestoff betrachten (VOIT, Biol. 28, 245); entdeckt wurde er zuerst von CL. BERNARD (C. r. 44, 578; 48, 683), später auch von SANSON (C. r. 44, 1159 und 1323), von HENSEN (Virchow's Archiv 11, 395), und von NASSE (Pf. 2, 97; 14, 482), und zwar in den Muskeln und in der Leber, welche letztere, ebenso wie Blut und Lymphe, eigenthümliche, es direct verzuckernde Enzyme enthält (EPSTEIN und MÜLLER, B. 8, 679; KAUFMANN, B. 24, R. 464; RÖHMANN, Pf. 52, 157). Seither wurde

noch Glykogen gefunden: in Knochen, Knorpeln, Sehnen, Bändern, Haut, Milz, Nieren, Lungen, Mark, Samendrüsen (PASCHUTIN, B. 17, R. 505; PFLÜGER, Pf. 92, 102), im Herz und im Darmtractus (CRAMER, B. 21, R. 65), im Pankreas (LEVENE, Am. 23, 486), in den Leukocyten oder farblosen Blutkörperchen (HOPPE-SEYLER; LILIENFELD, H. 18, 473; CZERNY, C. 93, 894; KATSURADA, Bioch. 1, 53; WOLFF, Bioch. 1, 490), in embryonalen Geweben, fötalen Lebern und Muskeln (PFLÜGER, Pf. 95, 19), in Eihäuten und pathologischen Neubildungen, sowie in Exsudaten, im eiterigen Sputum, und in den Zellen des Eiters (LANGHANS, C. 90, 917; SALOMON, C. 93, 54; CRAMER, a. a. O.; LOEPER, Bioch. 1, 52), endlich im Harn und in fast allen Körpertheilen der Diabetiker (ABELES, B. 19, R. 385; FÜTTERER, C. 88, 1183; LEUBE, C. 88, 1278), bei denen sein Auftreten für ein Zeichen der Degeneration der Gewebe gilt (SIMON, Chz. 26, 966; WOLFF, Bioch. 1, 490). Nicht nachweisbar ist dagegen Glykogen im Hühnereiweiss (PFLÜGER, Pf. 75, 231).

Die quantitativen Angaben über das Vorkommen des Glykogenes sind sämmtlich nur als ungefähre Annäherungswerthe zu betrachten; erstens nämlich kann, wie NASSE (Pf. 14, 481), CRAMER (Biol. 24, 78), und PFLÜGER (Pf. 77, 538) zeigten, nicht nur für verschiedene Individuen, sondern auch für verschiedene Organtheile des nämlichen Individuums, der Glykogengehalt unter Umständen um 200 Proc. und mehr variiren; zweitens sind, gemäss den Arbeiten PFLÜGER's und seiner Schüler (s. unten), fast alle Bestimmungen, auch die meisten der erst in neuerer Zeit ausgeführten, in Folge Fehlerhaftigkeit der angewandten Methoden als mehr oder weniger ungenau anzusehen.

Die menschliche Leber, in der BERNARD das Glykogen zuerst auffand, enthält, in fast gleichmässiger Vertheilung, nach GAUTIER (C. r. 129, 701) 2,05, nach BUNGE bis 10 Proc. Glykogen, die Leber des Kaninchens 1,40 Proc. (GAUTIER), die neugeborener Hunde 10 bis 11 Proc. (DEMANT); ausser bei Diabetikern ist Glykogen niemals in den Zellkernen der Leberzellen nachweisbar (BARFURTH, Arch. f. mikr. Anat. 25, 259; FRERICHS, Pf. 96, 368); in den Lebern menschlicher und Rinds-Embryonen, 15stündiger Ferkel, und ausgetragener Kälber fand KISTJAKOWSKI (Chz. 19, R. 180) 0,95, 0,47, 1,67, und 2,50 Proc.

Die Knorpel der Pferderippen führen nach PFLÜGER (Pf. 92, 102) etwa 0,03 Proc., die Knorpel der Rinder und Hunde 0,22 Proc., und die Knochen, Sehnen und Nackenbänder der Rinder 0,006

bis 0,071 Proc. Glykogen (HÄNDEL, Pf. 92, 104). Für das Muskelgewebe, dessen Glykogengehalt zuerst SANSON erkannte (C. r. 44, 1159), giebt BUNGE einen mittleren Gehalt von 0,5 bis 1,2 Proc. an, der nach CRAMER (Biol. 24, 67) meist ganz gleichmässig und symmetrisch vertheilt ist; KÜLZ (Biol. 27, 258) und PFLÜGER (Pf. 96, 164) fanden zwischen 0,08 und 0,53 Proc. schwankende Werthe, und halten die symmetrische Vertheilung für höchst zweifelhaft. Das frische Fleisch von Schweinen, Rindern, Kälbern und Pferden führt nach BUJARD (C. 97, 671) 0 bis 0,74, 0,07 bis 0,74, 0,24 bis 1,44, und 0,64 bis 7,67 Proc. der Trockensubstanz, das von Schlachtvieh, Hunden und Katzen 0,4 bis 1,5 Proc. (GAUTIER und LANDI, C. r. 114, 1449; NIEBEL, C. 95 b, 323), und das Pferdefleisch zuweilen bis 2,76 Proc. (PFLÜGER und NERKING, Pf. 76, 541; NERKING, Pf. 81, 12); doch wird der Glykogengehalt durch Ernährung, Arbeitsleistung, und andere Umstände in hohem Grade beeinflusst, und kann daher sehr wohl, z. B. auch bei Pferden, kleiner befunden werden als bei Ochsen (TOUZIG, C. 1902b, 758). In den Muskeln der vier von ihm geprüften Embryonen-Gattungen (s. oben) wies KISTJAKOWSKI 1,08, 0,54, 2,40, und 2,07 Proc. nach, im Fleische der Frösche PFLÜGER (Pf. 71, 318) 2,7, und nach dem Winterschlafe bis 4,3 Proc. der Trockensubstanz. In den Lungen menschlicher Embryonen fand LANGHANS bis 50 Proc. der Trockensubstanz an Glykogen, in der Lunge eines Pferdes, das neun Tage gefastet hatte, ALDEHOFF (Biol. 25, 147) noch 0,82 Proc., in der Kuhlymphe DASTRE (C. r. 120, 1366) nur Spuren, etwa 0,01 Proc., im Rindsblute HUPPERT 5 bis 10 mg auf den Liter (C. 92 b, 873); in 100 g normalem Blute kommen nach HUPPERT (H. 18, 144) mg Glykogen vor: beim Schafe 0,114, beim Pferde 0,380 bis 0,724, beim Schweine 0,690, bei der Gans 0,691, beim Rinde 0,767, beim Kalbe 1,332, beim Hunde 1,560. Sehr beträchtliche Mengen, bis 10 Proc. der Trockensubstanz und mehr, finden sich auch in den Austern, in Bombyx mori, und in Blatta orientalis vor (BIZIO, Z. ch. 1866, 222; ANDERLINI, C. 88, 451), desgleichen, und zwar bis zu 47 Proc. der Trockensubstanz, in einigen parasitischen Würmern, z. B. den Taenia- und Ascaris-Arten aus den Därmen der Schafe, Schweine und Hunde (WEINLAND, Biol. 41, 69; WEINLAND und RITTER, Biol. 43, 490), sowie auch in zahlreichen Muscheln, Schnecken, Würmern, Krebsen, Spinnen, Larven und Raupen, Polypen, Mollusken, Gastropoden, Protozoën, u. s. f. (PFLÜGER, Pf. 96, 126).

Ein Beispiel für den, schon oben hervorgehobenen, noch sehr

unzureichenden Werth fast aller derartigen quantitativen Bestimmungen führt Pflüger an (Pf. 91, 119): Er liess einen 44 kg schweren Hund 28 Tage hungern, innerhalb welchen Zeitraumes eine Gewichtsabnahme auf 33,6 kg eintrat, und das Glykogen, nach allgemeiner Annahme, aus der Leber gänzlich, und auch aus dem übrigen Körper so gut wie völlig verschwunden sein sollte. Die Analyse ergab hingegen an g bezw. Proc. Glykogen (auf Glykose berechnet): in der Leber 24,260 (4,785 Proc.), in den Muskeln 20,750 (0,158 Proc.), in den Knochen nebst zugehörigen Weichtheilen 5,898 (? Proc.), im Fell 1,402 (0,027 Proc.), im Blute 0,194 (0,009 Proc.), in den Eingeweiden Spuren, zusammen also 52,504 g, trotz unvermeidlicher kleiner Verluste und Zersetzungen.

In vielen Substanzen, z. B. im Muskelgewebe und in der Leber, ist das Glykogen zu einem erheblichen, oft sogar zu einem vorwiegenden Theile nicht frei enthalten, sondern in Form gewisser leicht zersetzlicher Verbindungen, namentlich mit Eiweissstoffen (Fränkel, Pf. 52, 125; Czerny, C. 93, 894; Pavy; Pflüger, Pf. 75, 239; 76, 531 und 544; Nerking, Pf. 85, 313 und 330); im Herzmuskel des Hammels z. B. fand Nerking nur 83,5, im Kalbfleische sogar nur 67 bis 72,5 Proc. wasserlösliches Glykogen vor. Alle älteren, durch blosses Auskochen mit Wasser ausgeführten Glykogenbestimmungen sind daher ganz unzuverlässig, um so mehr, als keinerlei constantes Verhältniss zwischen den Mengen löslichen und unlöslichen Glykogens besteht (Pflüger, Pf. 96, 21).

Zur Darstellung des Glykogens benutzte man lange Zeit hindurch ein zuerst von Brücke (W. 63, 214) angegebenes Verfahren: man trägt Organbrei, am besten frische, fein zerstückelte Leber, in siedendes Wasser ein, zerreibt und kocht wiederholt aus, befreit die vereinigten wässerigen Auszüge nach dem Erkalten von gelösten stiffstoffhaltigen Substanzen durch abwechselndes Fällen mit Jodquecksilberkalium und Salzsäure, bis kein Niederschlag mehr entsteht, fällt aus dem Filtrate mittelst Alkohols das Glykogen, und wäscht es erst mit Alkohol von 60 Proc., dann mit solchem von 95 Proc., und zuletzt mit Aether, rein aus. Da das Auskochen mit Wasser allein das Glykogen, besonders das gebundene, nur unvollständig in Lösung bringt, so führte diese Methode zu Schwierigkeiten und grossen, 20 bis 25 Proc. betragenden Verlusten (Külz, Biol. 20, 160; Pflüger, Pf. 68, 280 und 75, 120; Weidenbaum, Pf. 75, 113; Nerking,

Pf. 85, 313), und wurde deshalb von WITTICH (F. 14, 227), LANDWEHR (H. 8, 165), und KÜLZ (a. a. O.) in der Richtung verbessert, dass das Auskochen mit alkalihydrat-haltigem Wasser geschehen sollte. Dem Vortheile rascher und besserer Auslaugung standen aber auch hier wieder Nachtheile gegenüber: erstens spaltet verdünntes Alkali zwar das Glykogen aus jenen Eiweiss-Verbindungen ab, zerstört es aber zugleich auch theilweise wieder, so dass dieses BRÜCKE-KÜLZ'sche Verfahren ganz unregelmässige, mit der Concentration des Alkalis und mit der Kochdauer innerhalb weiter Grenzen wechselnde Ausbeuten liefert (WEIDENBAUM, Pf. 75, 113; PFLÜGER, Pf. 81, 1; NERKING, Pf. 81, 8 und 85, 313); zweitens ist das gewonnene Glykogen keineswegs rein, sondern oft aschen-, und fast immer erheblich stickstoff-(eiweiss?)haltig (PFLÜGER, Pf. 66, 636). Weder die von PFLÜGER (Pf. 53, 491 und 55, 394; C. 94, 56), GULEWITSCH (Pf. 55, 392), KISTJAKOWSKI (C. 93b, 219 und 96, 563; Chz. 19, R. 189), HAYWOOD (Am. 22, 85 und Chz. 24, R. 76), und Anderen vorgeschlagenen Modificationen der BRÜCKE'schen Methode, noch die Anwendung anderer Extractions- und Fällungs-Mittel, z. B. Trichloressigsäure (FRÄNKEL, Pf. 52, 125; WEIDENBAUM, Pf. 54, 319 und 55, 380), Essigsäure (NERKING, Pf. 85, 320), Citronensäure, Pikrinsäure, Sublimat, Quecksilberacetat (HUIZINGA, Pf. 61, 32; GAUTIER, C. r. 129, 701; C. 99b, 1100), u. s. f., brachten in dieser Hinsicht dauernden und durchschlagenden Erfolg; zur Darstellung wirklich reinen Glykogens in möglichst hoher Ausbeute empfiehlt es sich daher nach PFLÜGER, von der BRÜCKE'schen Methode, und ihrem Principe, der Reinigung des Glykogens durch Fällung von Eiweiss und dgl. mittelst specifischer Reagentien, gänzlich abzugehen, und, da auch die von HENSEN vorgeschlagene Arbeitsweise unbrauchbar ist (Pf. 95, 17), zu dem schon von CL. BERNARD vorgeschlagenen Verfahren zurückzukehren, das auf Ausfällung des Glykogens selbst aus alkalihaltiger Lösung mittelst Alkohols beruht.

Schon BERNARD (C. r. 44, 579), BRÜCKE, WEISS und PAVY hatten richtig, wenngleich ohne Beibringung besonderer Beweise angegeben, dass man glykogenhaltige Organe, und auch reines Glykogen, mit starker Kalilauge anhaltend kochen könne, ohne die mindeste Zersetzung zu bewirken, und wenn später VINTSCHGAU und DIETL (Pf. 13, 253), KÜLZ (Biol. 22, 161), PFLÜGER (Pf. 75, 164), und andere Forscher, zu der entgegengesetzten Ansicht kamen, so ist dies zunächst, wie PAVY erkannte, insofern erklär-

lich, als die BRÜCKE'schen Reagentien das ursprüngliche Glykogen derartig verändern, dass es thatsächlich leicht weiteren Zerstörungen unterliegt. Glykogen aber, das mit diesen Reagentien nicht in Berührung kam, und daher auch glykogenhaltiges Rohmaterial, kann nach PFLÜGER's Untersuchungen mit 36procentiger Kalilauge selbst 62 Stunden lang ohne jede Veränderung gekocht werden (Pf. 90, 523; 92, 81; 93, 1). Verdünntes Alkali verhält sich in anderer Weise wie concentrirtes; Glykogen nach BRÜCKE oder BRÜCKE-KÜLZ wird bei mehrstündigem Kochen erheblich zersetzt, so dass Verluste von 12 bis 20 und mehr Procenten entstehen können (PFLÜGER, Pf. 90, 523; 93, 77); wirklich reines Glykogen hingegen erleidet hinsichtlich seines Kohlenhydrat-Gehaltes nur eine unbedeutende Veränderung (0,37 bis 1,35 Proc.), während hinsichtlich des durch Alkohol fällbaren Glykogen-Gehaltes eine Abnahme von 1,98 bis 2,06 Proc. eintritt; diese erklärt sich einerseits durch eine gewisse Zersetzung, andererseits durch Hydratation zu einem in Alkohol löslichen dextrin-artigen Producte (PFLÜGER, Pf. 93, 77 und 177); concentrirtes Alkali scheint, indem es das Wasser selbst fest gebunden hält, diese auch von PAVY angenommene Hydratation zu verhindern.

Auf Grund dieser Erkenntnisse kann man daher die Darstellung reinen Glykogens nach der von PFLÜGER (Pf. 91, 119; 93, 163) erneuerten Methode BERNARD's derartig vornehmen, dass man den Organbrei zwei Stunden mit concentrirter Kalilauge (von ursprünglich 60 Proc.) auskocht, das klare, 15 Proc. Kali enthaltende Filtrat mit einem Volumen Alkohol von 96 Proc. versetzt, das abgeschiedene Glykogen mit einer Mischung aus einem Volumen Kalilauge von 15 Proc. und zwei Volumen Alkohol von 96 Proc. auswäscht, und es, wenn erforderlich, durch wiederholtes Lösen und Fällen nach dem nämlichen Verfahren, vollständig reinigt. — Eine ähnliche, aber etwas umständlichere Methode, die einen Zusatz von Jodkalium voraussetzt, hatte auch schon NERKING ausgearbeitet (Pf. 76, 531; 85, 321); nach PFLÜGER (Pf. 96, 513) ergiebt sie gleich von vornherein ein besonders reines Product, beansprucht jedoch weit mehr Zeitaufwand, und wird deshalb nur bei Verarbeitung schwach alkalischer Lösungen anzuwenden sein, da solche den Zusatz von Jodkalium erfahrungsgemäss erfordern.

Nach KEMMERICH (C. 93, 897 und 94, 296) lässt sich Glykogen mit Erfolg auch aus Fleischextract abscheiden, der, falls er aus noch frischem Fleische bereitet wurde, 0,5 bis 0,6 Proc.,

zuweilen auch 1 Proc., und nach NIEBEL (C. 95 b, 323) oft sogar 1,5 Proc. und mehr davon aufweist.

Das reine Glykogen ist eine amorphe, schneeweisse, bei —180° stark phosphorescirende Masse (DEWAR, N. 70, 252), die nach PFLÜGER (Pf. 75, 222) zur wirklichen Gewichtsconstanz nur durch Trocknen im Vacuum bei höherer Temperatur gebracht werden kann, während blosses Trocknen bei 98° nur scheinbare Constanz, Trocknen bei 110 bis 120° aber allmähliche Zersetzung bewirkt. Da ausserdem, schon bei ganz geringem Wassergehalte der Substanz, jedes längere Stehen im Exsiccator oder im geschlossenen Wägegläschen von langsamem Zerfalle begleitet ist (PFLÜGER, Pf. 75, 221), so lässt sich leicht begreifen, dass die Analysen zu differirenden Formeln führten, z. B. $2(C_6H_{10}O_5) + H_2O$ nach BIZIO (Z. ch. 1867, 606), $6(C_6H_{10}O_5) + H_2O$ nach BORNTRAEGER und KÜLZ (Pf. 24, 19), sowie nach GAUTIER (C. r. 129, 701), während der im Vacuum getrockneten unzersetzten Substanz nach KEKULÉ (Pharmac. Centr. 1858, 300), PFLÜGER, GAUTIER, NERKING (Pf. 85, 320), HARDEN und YOUNG (S. 81, 1224), und NEUBERG (H. 36, 559) fraglos die Formel $(C_6H_{10}O_5)_n$ zukommt; n soll nach SABANEJEFF (Z. Ph. 5, 192) für das aus wässeriger Lösung mit Alkohol gefällte und getrocknete Product den Werth 5, für das direct getrocknete den Werth 10 haben, während der ursprünglichen Substanz ein noch weit höheres, an 30 000 betragendes Moleculargewicht zugeschrieben wird (Z. Ph. 9, 89).

Mit Wasser quillt das Glykogen zu einer schwach opalisirenden, nicht diffundirenden Pseudo-Lösung auf (GORUP-BESANEZ, A. 118, 228), und wird, falls völlig rein, aus der verdünnten, höchstens einprocentigen Lösung nicht durch reinen Alkohol gefällt, wohl aber bei Zugabe der minimalsten Menge Salze, so dass z. B. 100 ccm der wässerigen Lösung mit 200 ccm absoluten Alkohols versetzt noch klar bleiben, auf Zusatz von nur 0,03 bis 0,05 g Kochsalz aber völlige Fällung erleiden (KÜLZ, Biol. 22, 161; B. 15, 1300); in gänzlich salzfreiem Weingeiste, sowie in viel heissem Alkohol ist Glykogen merklich löslich (PFLÜGER, Pf. 75, 130; MAYRHOFER, Chz. 25, 788), in Aether unlöslich, auch löst es sich in heisser wässeriger Kalilauge, nicht aber in alkoholischer (MOLINARI, C. 89 b, 372; BREUSTEDT, A. 237, 637); aus einer zwei bezw. vier Proc. Kali enthaltenden Lösung wird durch zwei bezw. ein Vol. Alkohol von 96 Proc. alles Glykogen gefällt (PFLÜGER, Pf. 93, 77). Das Drehungsvermögen beträgt $\alpha_D = +189{,}18°$ nach CLAUTRIAU (Chz. 19, 906), $\alpha_D = +189{,}9°$ nach FRÄNKEL

(Pf. 52, 125), $\alpha_D = + 191{,}2^0$ nach HARDEN und YOUNG (a. a. O.), $\alpha_D = + 196{,}63^0$ nach HUPPERT (H. 18, 137), $\alpha_D = + 200{,}2^0$ nach CREMER (B. 21, R. 65), $\alpha_D = + 211^0$ nach KÜLZ (Pf. 24, 85), $\alpha_D = + 213{,}3^0$ nach LANDWEHR (H. 8, 165), und $\alpha_D = + 226{,}7^0$ nach BÖHM und HOFFMANN (1877); die moleculare Verbrennungswärme bei constantem Drucke ist 678,9 Cal. (ACHMANN, J. pr. II, 50, 587).

Durch verdünnte Salpetersäure wird das Glykogen zu Oxalsäure oxydirt (PELOUZE C. r. 44, 1321), durch Brom zu der weiter unten zu besprechenden d-Glykonsäure (CHITTENDEN, A. 182, 206). Mit Jodlösung entsteht eine weinrothe Färbung, die bei 50 bis 60° verschwindet, beim Abkühlen aber zurückkehrt (BRÜCKE); der Farbenton ist jedoch kein constanter (BERNARD), kann vielmehr bei Muskelglykogen schön violett, bei Leberglykogen kastanienbraun ausfallen, und wird erheblich von der Art der Ausführung beeinflusst (KAMINER, Bioch. 1, 588). In absolut neutraler wässeriger Lösung kann reinstes Glykogen bis 72 Stunden lang ohne merkliche Veränderung gekocht werden (PFLÜGER, Pf. 75, 120), und auch nach 8 bis 14 Tagen sind nicht mehr als 2,4 bis 4,8 Proc. zersetzt (NERKING, Pf. 88, 1). Längeres Erhitzen mit Wasser auf 150 bis 160°, besonders in verdünnter Lösung, und Hydrolyse mittelst verdünnter Mineralsäuren bei 100 bis 105° ergiebt nach den älteren Untersuchungen von MUNK (H. 1, 257), MAYDL (H. 3, 196), CRAMER (Biol. 24, 67), und MOLINARI (C. 89 b, 372), sowie nach den neueren von PFLÜGER und von NERKING (a. a. O.) nur Glykose, und die Angaben einiger Forscher, z. B. die von GAUTIER (C. r. 129, 701) sowie von BENDIX und WOHLGEMUTH (C. 1900, 1207), denen gemäss neben Traubenzucker noch andere reducirende Zucker (auch Pentosen?) entstehen sollen, dürften entweder auf Anwendung unreinen oder durch längere Aufbewahrung etwas zersetzten Glykogens beruhen, oder auf unvollkommener Verzuckerung (MEILLÈRE, Chz. 24, 688); nach NERKING (Pf. 85, 330) erfolgt die Hydrolyse am vollständigsten, aber (infolge Reversion?) auch nicht quantitativ (zu etwa 97 Proc.), bei drei- bis fünfstündigem Kochen mit Salzsäure von 2 bis 2,5 Proc. Von den organischen Säuren wirkt nach NERKING (a. a. O.) Citronensäure in äquivalenter Menge nicht ein; Oxalsäure soll bei andauerndem Kochen unter drei Atm. Druck etwas Glykose, wenig oder keine Maltose, und bis zehn Proc. Isomaltose ergeben (CREMER, Biol. 31, 181); beim Kochen von 1 g Glykogen mit 350 ccm Milchsäurelösung von 0,1 Proc. entstehen binnen 24 Stunden

13,6 Proc. Glykose (NERKING, Pf. 88, 1). Ueber das Verhalten von Glykogen gegen Alkali wurde bereits weiter oben berichtet, doch sei noch erwähnt, dass unreine, insbesondere eiweisshaltige Präparate oft insoweit abweichende Eigenschaften zeigen, als ihr Eiweissgehalt schützend wirkt, namentlich so lange er genügt, um das Alkali chemisch zu binden (PFLÜGER, Pf. 75, 164 und 546).

Durch Hefe wird Glykogen nicht vergohren (s. oben, bei pflanzlichem Glykogen), wohl aber durch Hefen-Presssaft, und dieser scheint, da Glykogen nicht in die Hefenzellen zu diffundiren vermag, ein lösliches, bisher noch nicht isolirtes hydrolysirendes Enzym zu enthalten (BUCHNER und RAPP, B. 31, 214 und 1090), und zwar nach WROBLEWSKI in nicht unbedeutender Menge (Chz. 23, R. 151; 25, R. 247); mit dem Hefen-Invertin ist es nicht identisch, da dieses Glykogen nicht verändert. Durch gewöhnliche Diastase wird Glykogen in Traubenzucker übergeführt (BOURQUELOT; FISCHER, B. 28, 1432), ebenso anscheinend durch die Enzyme von Monilia sitophila (WENT, C. 1901 b, 650) und Bacillus mycoïdes (EMMERLING, B. 30, 1870); nach OSBORNE und ZOBEL (J. phys. 29, 1) aber soll zwar Takadiastase allein Glykose erzeugen, Malzdiastase jedoch Maltose. Die Enzyme des Blutes und der Lymphe, sowie die von BERNARD, WITTICH (Pf. 7, 28), PAVY, SALKOWSKI (Pf. 56, 352), RÖHMANN (Pf. 52, 119; 54, 73), BIAL (B. 25, 3654), NASSE, ARTHUS und HUBER, und Anderen in der Leber, und von MAGENDIE (C. r. 23, 189), BERNARD, SANSON (C. r. 44, 1323), KÜLZ (Pf. 24, 57), CRAMER (Biol. 24, 79), und WERTHER (Pf. 46, 63) im Muskelgewebe entdeckten Enzyme ergeben allein und vollständig Glykose (BERNARD 1855; BIAL, Chz. 25, R. 360), und zwar bei 30 bis 45° schon binnen wenigen Minuten, aber auch postmortal noch so rasch, dass der Traubenzuckergehalt der Leber von 0,1 bis 0,4 Proc. binnen vier bis fünf Minuten auf 1,2 bis 1,5 Proc., und binnen 18 bis 24 Stunden auf 2,1 bis 3,5 Proc. steigt (PAVY). Ebenso wie diese Enzyme verhält sich das Enzym der Pferdeniere (GÉRARD, C. r. 134, 1248), das (Stärke nicht verzuckernde) Enzym zahlreicher Insecten, Spinnen, und Würmer (FISCHER, Bioch. 1, 155), und nach OSBORNE und ZOBEL (a. a. O.) auch das Ptyalin; anderen Befunden nach sollen aber Ptyalin und Pankreatin stets, und die Enzyme der Leber und der Muskeln häufig, vorwiegend Maltose, Isomaltose, und auch dextrinartige Körper ergeben (SEEGEN, Pf. 19, 106 und B. 12, 177; NASSE, Pf. 14, 473 und C. 90, 254; KOCH und HOSAEUS, Chz. 18, R. 288; MUSCULUS und MERING, H. 1, 395 und

2, 413; BIAL, Pf. 52, 137; CLEMM, Pf. 89, 507; OSBORNE und ZOBEL, a. a. O.). Die von FISCHER und NIEBEL (C. 95, 499) untersuchten Blutsera und Infusionen verzuckerten wie Stärke (s. oben) so auch Glykogen fast alle gleichmässig und vollständig, doch sind die Producte der Hydrolyse nicht festgestellt; nach RÖHMANN (B. 27, 3251) ist es zwar richtig, dass die Blutsera als Endproduct fast quantitativ Traubenzucker ergeben, primär soll aber häufig Maltose und Isomaltose entstehen.

Der Buttersäuregährung ist Glykogen ebenfalls fähig (PRIBRAM, W. 1878, 861); Bac. orthobutylicus liefert nach GRIMBERT (Chz. 17, R. 169) aus Glykogen dieselben Producte wie aus Glykose (s. unten).

Durch grössere Mengen Essig-, Propion-, und Buttersäure, Gerbsäure, Phosphorwolframsäure, Bleioxyd- und Zinnoxydul-Natron, Magnesium- und Ammoniumsulfat, und dergl. Salze, wird das Glykogen aus seiner Lösung gefällt, ohne dass jedoch constante Verbindungen entstehen (NASSE, Pf. 37, 582; 41, 505). Bleiessig, besonders ammoniakalischer, fällt hingegen die Verbindung $C_6H_8PbO_5$ (BIZIO, Bl. II, 8, 442), gesättigtes Baryt- bezw. Kalkwasser $(C_6H_{10}O_5)_5.Ba(OH)_2$ bezw. $(C_6H_{10}O_5)_5.Ca(OH)_2$ (NASSE, Pf. 37, 582), concentrirte Eisenchloridlösung auf Alkalizusatz $(C_6H_{10}O_5).Fe_2O_3$ (NASSE, a. a. O.; LANDWEHR, H. 8, 165), und Kupfersalze ergeben eine in Wasser lösliche Kupfer-Verbindung (LEVENE a. a. O.). Ferner existiren: ein amorphes Triacetat (SCHÜTZENBERGER, A. 160, 80); ein ebensolches Dibenzoat vom Smp. 195° (PANORMOFF, C. 91 b, 854); die Nitroverbindungen $C_6H_8(NO_2)O_5$ und $C_{12}H_{19}(NO_2)O_{10}$, deren erstere durch Schwefelammonium zu einem Dextrin $C_6H_{10}O_5$ reducirt wird, das die Drehung $\alpha_D = + 194°$ zeigt und bei der Hydrolyse Glykose liefert (LUSTGARTEN, M. 2, 626); endlich eine krystallisirte, aber sehr zerfliessliche Sulfosäure, die beim Lösen von Glykogen in kalter concentrirter Schwefelsäure oder Chlorsulfonsäure entsteht, durch Wasser zersetzt wird, und ein amorphes Bleisalz ergiebt (ANDERLINI, C. 88, 451).

Das Glykogen wirkt nicht reducirend, hält aber in Gegenwart von Alkali Kupferoxydhydrat in Lösung, und liefert mit einem Tropfen concentrirter Ameisensäure und einigen Tropfen 0,001-procentiger Goldchloridlösung versetzt, eine dichroitische, röthlich und blau schimmernde Lösung, die zu seiner Erkennung dienen kann (AXENFELD, C. 86, 388).

Die älteren Verfahren zur Bestimmung des Glykogens haben,

soweit sie nicht ganz untauglich sind, wie z. B. das polarimetrische von SCHMELZ (Biol. 25, 180), oder das mittelst Eisenchlorid-Fällung von LANDWEHR (a. a. O.), nach PFLÜGER im besten Falle sämmtlich nur Vergleichswerthe (Pf. 80, 351); dies gilt auch für die BRÜCKE-KÜLZ'sche Arbeitsweise (Biol. 22, 181) in der von PFLÜGER verbesserten Gestalt (Pf. 75, 120, 138, und 239; 76, 531 und 544), sowie in der Modification von AUSTIN (C. 97 b, 1062), und für das nach PFLÜGER (Pf. 93, 19) sehr unzuverlässige Verfahren SALKOWSKIS (H. 36, 257). Eine nachweislich genaue Methode, die auf der Trennung des Glykogens vom Eiweisse durch Fällung mit Alkohol aus alkalischer, Jodkalium enthaltender Lösung beruhte, ermittelten erst PFLÜGER und NERKING (Pf. 76, 531, 81, 1). An Einfachheit, Genauigkeit und Sicherheit wird sie aber noch übertroffen durch ein von PFLÜGER (Pf. 91, 119; 93, 163) ausgearbeitetes Verfahren, das an ältere Beobachtungen von BERNARD (C. r. 85, 519), KEKULÉ und PAVY anknüpft. Die Vorschriften PFLÜGER's, auf deren mannigfaltige, für den Erfolg maassgebende Einzelheiten verwiesen werden muss, betreffen wesentlich vier Operationen: 1. Das Aufschliessen des feinen Organbreies (Leber-, Muskel-Gewebe, und dergl.) durch zweistündiges Kochen mit concentrirter, ursprünglich 60procentiger Kalilauge, wobei das Glykogen weder zersetzt, noch in seiner Fällbarkeit durch Alkohol beeinträchtigt, das Eiweiss aber so verändert wird, dass selbst starker Weingeist es nicht mehr, oder doch nur spurenweise niederschlägt. 2. Die Fällung des klaren, 15 Proc. Kali enthaltenden Filtrates mit 1 Vol. Alkohol von 96 Proc., und das Auswaschen mit einer Mischung von 1 Vol. 15procentiger Kalilauge und zwei Vol. Alkohol von 96 Proc. Zur Fällung würde zwar $^1/_2$ Vol. Alkohol schon genügen, der Verdunstung und ihrer Folgen halber ist aber die Anwendung von 1 Vol. vorzuziehen; setzt man zehn Vol. Alkohol zu, so erhöhen sich die Resultate um etwa 1 Proc., vermuthlich weil ein dextrinartiger Körper mit niedergeschlagen wird. 3. Die Ueberführung des Glykogens in Glykose durch Hydrolyse in 2,2 Proc. Salzsäure enthaltender Lösung. 4. Die Bestimmung des entstandenen Traubenzuckers nach PFLÜGER's vereinfachtem Verfahren (s. unten), und die Controle des im gewogenen Kupferoxydule enthaltenen Kupfers mittelst VOLHARD's Methode.

Vorschriften zur speciellen Glykogenbestimmung in Fleischextracten und dergl. gaben MAYRHOFER und LEBBIN an (C. 96 b, 70 und 98 b, 513; C. 1902, 228; Chz. 24, R. 282); BUJARD findet

die erstere einfacher und rascher (C. 97, 671 und 1901 b, 836). Nach JENSEN (H. 35, 525) und WOHLGEMUTH (H. 35, 568) kann in Fällen dieser Art ein colorimetrisches Vergleichsverfahren mittelst Jodlösung vortheilhafte Anwendung finden, wie es zuerst GOLDSTEIN vorgeschlagen hat; LUCHSINGER (Pf. 8, 302), KÜLZ (Pf. 24, 91), und PFLÜGER (Pf. 96, 125) erklären es jedoch für ganz unzuverlässig.

Aus der Reihe der Substanzen animalischen Ursprunges, von denen, zum Theile allerdings nur auf Grund recht mangelhafter Untersuchungen, angegeben wird, dass sie Traubenzucker enthalten, oder abzuspalten vermögen, seien noch folgende angeführt:

1. Der sog. thierische Gummi. Er ist nach LANDWEHR (Pf. 39, 139) ein Bestandtheil und Spaltungsproduct der verschiedensten animalischen Gewebe, und soll grosse Bedeutung für viele physiologische Processe besitzen, z. B. für die Entwickelung der Embryonen, die Bildung der Milchsäure im Magen, u. s. f. Er findet sich in den Milch- und Speicheldrüsen des Menschen und vieler Thiere, in den Schleimgeweben, im Gehirne, Chylus, und Pankreas, in der Milch und in ähnlichen Emulsionen (LANDWEHR, H. 8, 122 und 9, 61; Pf. 39, 139), in phthisischen Lungen (POUCHET, C. r. 96, 1506 und 1602), im Harne (LANDWEHR, C. 85, 571; ALBERTONI, C. 90, 399; CORONEDI, C. 92, 759), und im Blute (FREUND, C. 92 b, 748); auch enthalten z. B. die Excremente der Blattlaus Schizoneura lanuginosa beträchtliche Mengen thierischen Gummis (LIEBERMANN, Pf. 40, 454). In der Milch, im Chylus, und im Pankreas kommt er in freier Form vor, in vielen anderen Fällen dürfte er aber in Gestalt lockerer Verbindungen vorhanden sein (LANDWEHR, H. 6, 74; 8, 116; 9, 336; HAMMARSTEN, Pf. 36, 373; MATHES, C. 94 b, 335). Als solche kommen in erster Linie die Mucine und Mucoide in Betracht, zwei (gegen einander schlecht abgegrenzte) Gruppen der Glykoproteïde, die einige Forscher als Verbindungen von Eiweissstoffen mit Kohlenhydraten betrachten, andere als Eiweissstoffe, die nur ungewöhnlich reichliche Mengen Kohlenhydratgruppen enthalten. Die Mucine, deren es sehr verschiedene giebt, sind noch wenig erforschte Bestandtheile vieler schleimiger, zäher, oder fadenziehender thierischer Gewebe und Flüssigkeiten (HAMMARSTEN, H. 12, 163), und zeigen eine sehr complicirte Zusammensetzung, so z. B. wird dem Mucine aus dem Gewebe der Rindssehnen die Formel $C_{160}H_{256}N_{32}SO_{80}$ zugeschrieben (LÖBISCH, H. 10, 40). Die

Abspaltung von Kohlenhydraten bei intensiver Behandlung mit Säuren oder Alkalien beobachtete schon 1865 EICHWALD (A. 134, 177); aber auch bereits bei gewöhnlicher Temperatur wirken Alkalien auf manche Mucine zersetzend, z. B. auf das der Galle (PAYKULL, H. 12, 196) und auf das Neossin genannte der essbaren Vogelnester (GREEN, B. 19, R. 622), und erzeugen dabei nach HAMMARSTEN (C. 84, 814) primär thierischen Gummi, nach LIEBERMANN (C. 87, 4941) und MÜLLER (Biol. 42, 468) auch stickstoffhaltige Substanzen, deren weiterer Abbau dann erst die leichtlöslichen Kohlenhydrate ergeben soll. Ueber die Natur dieser letzteren gehen die Ansichten der Forscher aus einander; nach Einigen ist der Zucker Traubenzucker, oder ein Gemenge von Glykose und isomeren Hexosen (Galaktose?), oder ein solches von Glykose und Pentosen, deren Farbenreactionen aber nach LEVENE (H. 37, 400; 39, 1) vielleicht nur von der, der sog. Chondroitinsulfosäure (s. unten) analogen Glykothionsäure der Milz, des Sehnen-Mucines, u. s. f., vorgetäuscht werden; Andere glauben an das Vorliegen einer besonderen Zuckerart, der Mucose (s. diese); wieder nach Anderen ist der wesentliche Bestandtheil Chitose (s. diese) oder ein aus Chitose-Molecülen aufgebautes Polysaccharid (SCHMIEDEBERG 1891; MÜLLER 1896; LANGSTEIN, H. 31, 49; ZANETTI, H. 29, 373; MITJUKOFF, C. 95b, 933; NOTKIN, Chz. 19, R. 167; s. FRÄNKEL, C. 96, 1203); KOSSEL endlich erklärt es für das Wahrscheinlichste, dass Hexobiosen nicht einheitlicher Beschaffenheit vorhanden seien, und zwar ursprünglich in amidirtem Zustande (B. 34, 3241), den auch mehrere der obengenannten Forscher vorausgesetzt haben. Analoge Verhältnisse scheinen auch bei den Mucoiden obzuwalten, von denen übrigens nur wenige näher untersucht sind, z. B. die des Hühnereiweisses (MÖRNER, H. 18, 525; LANGSTEIN, Chz. 27, R. 75), der ascitischen Flüssigkeiten (HAMMARSTEN, H. 15, 203), des Harnes (MÖRNER), des Blutserums (ZANETTI, a. a. O.), und der Ovarialcysten (NEUBERG und HEYMANN, C. 1902, 1240).

Der reine thierische Gummi, $C_6H_{10}O_5 + H_2O$, bei 120° getrocknet $C_6H_{10}O_5$, ist nach LANDWEHR ein weisses, mehliges, hygroskopisches, daher leicht etwas klebriges Pulver, löst sich schwierig in kaltem, besser in heissem Wasser zu einer nicht opalisirenden, stark schäumenden Flüssigkeit, die emulgirende (bei längerem Kochen aber verloren gehende) Eigenschaften besitzt, und ist unlöslich in Alkohol und Aether. Er ist schwach rechtsdrehend, nicht gährungsfähig, liefert beim Kochen mit Salzsäure Lävulin-

säure, wird durch Eisessig aus concentrirter Lösung gefällt, giebt mit verdünnter Salpetersäure nur Oxalsäure und keine Zuckersäure, und mit concentrirter Salpetersäure eine Nitroverbindung $C_{12}H_{18}(NO_2)_2O_{10}$ (LANDWEHR, H. 8, 122 und 9, 61; Pf. 39, 139). Heisse ammoniakalische Silberlösung wird unter Bildung eines Silberspiegels reducirt, nicht aber FEHLING'sche Lösung, aus der vielmehr blauweisse Flocken einer Kupferverbindung niederfallen (LANDWEHR, C. 85, 571); Bleiessig, nicht aber Bleizucker, fällt eine Bleiverbindung aus (LIEBERMAMN, Pf. 40, 454; LANDWEHR, Pf. 39, 139). Die Hydrolyse mit verdünnten Säuren ergiebt reine Glykose.

FOLIN (H. 23, 347) und WROBLEWSKI (B. 30, 2289) vermochten nach LANDWEHR's Vorschriften den thierischen Gummi nicht darzustellen, und erklärten daher seine Existenz, mindestens aber seine Einheitlichkeit, für fraglich; ROSIN und ALFTHAN hingegen versichern, ihn aus Harn ohne Schwierigkeit erhalten zu haben (Chz. 24, R. 238), und zwar mit allen von LANDWEHR angegebenen Eigenschaften; die von FRÄNKEL (M. 19, 747) vermuthete Identität des thierischen Gummis mit dem, von ihm aus Hühner- und Fleisch-Eiweiss gewonnenen Albamin, das ein amidirtes Derivat der Chitose sein soll (s. diese), dürfte hiernach nicht statthaben.

2. Das Leberdextrin. Es ist nach SEEGEN (Chz. 22, R. 292; 23, R. 211; 27, 529) ein physiologisches Product der Leber, und in der Kalbsleber oft in weit grösserer Menge vorhanden als das Glykogen; es wird durch Kaliumquecksilberjodid gefällt, reagirt neutral, löst sich leicht in Wasser, nicht in 90procentigem Alkohol, zeigt kein Drehungsvermögen, wirkt nicht reducirend, und ergiebt mit Salzsäure hydrolysirt Traubenzucker; ursprünglich scheint aber dieser, oder schon das Dextrin selbst, in amidirter Form zugegen zu sein.

3. Das Jecorin. Dieser von DRECHSEL (J. pr. II, 33, 425; Biol. 33, 85) entdeckte Stoff, dessen Individualität übrigens neuerdings von MAYER bezweifelt wird (H. 32, 518), findet sich nach DRECHSEL, BALDI (C. 88, 978), und MANASSE (H. 20, 478) in Leber, Milz, Muskeln, Nebennieren(?), Gehirn und Blut, ist frisch dargestellt in Aether löslich, nach dem Trocknen aber unlöslich, wirkt stark reducirend, und giebt bei der Hydrolyse Traubenzucker. Nach BING (Chz. 22, R. 189) ist Jecorin eine Verbindung von Lecithinen mit Glykose oder anderen Zuckern, und kann durch Lösen der Componenten in Alkohol und vorsichtiges Verdunsten der Lösung in reinem, ätherlöslichem Zustande gewonnen

werden; es soll die Form sein, in der das Blut, namentlich das der Menschen und Hunde, 70 bis 90 Proc. des in ihm vorhandenen Zuckers enthält (HENRIQUES, H. 23, 244), doch tritt es im Blute nach BING (a. a. O.), sowie nach KOLISCH und STEJSKAL (C. 98, 686) niemals als solches auf, sondern nur in Gestalt einer complicirten, in Aether nicht mehr löslichen Eiweissverbindung.

4. Das Achroo-Glykogen aus dem Schleime der Weinbergschnecke (Helix pomatia); es ist amorph, löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether, nicht reducirend, wird durch ammoniakalischen Bleiessig gefällt, und durch Säuren, Diastase, und Ptyalin in Glykose und Dextrin übergeführt (LANDWEHR, H. 6, 75).

5. Das Tunicin, oder die thierische Cellulose, $C_6H_{10}O_5$. Es findet sich im Mantel der Tunicaten, in den chitinhaltigen Hüllen vieler Arthropoden, in manchen Muscheln und Schnecken, im häutigen Sacke der Ascidien, und in gewissen tuberculösen Organen (LÖWIG und KÖLLIKER, J. pr. I, 37, 439; SCHMIDT, A. 54, 318; AMBRONN, B. 26, 362; NISHIMURA, C. 94b, 703), und wird von SCHÄFER (A. 160, 323), HOPPE-SEYLER (B. 27, 3329), WINTERSTEIN (H. 18, 43), und NISHIMURA (a. a. O.) für identisch mit pflanzlicher Cellulose erklärt. Nach anderen Autoren bestehen jedoch erhebliche Unterschiede; so soll nach JOHNSON (Chz. 19, R. 373) das Tunicin unkrystallisirbar sein, — während GILSON (C. 93 b, 531) es in Sphärokrystallen erhalten zu haben angiebt —, auch soll es von Fluorbor in der Kälte gar nicht, von verdünnten Säuren selbst bei mehrwöchentlichem Kochen kaum merklich angegriffen werden, während man Glykose erhält, falls man erst mit concentrirter Schwefelsäure, Salzsäure, Chlorzinklauge, u. s. f. behandelt, und dann erst die verdünnte Lösung kocht (BERTHELOT, A. ch. III, 56, 149; FRANCHMIONT, B. 12, 1939; WINTERSTEIN, B. 26, 362 und H. 18, 43; SCHÜTZE, C. 89b, 588).

Das, neben Chitin, in den sog. Sepiaknochen vermuthete Tunicin, ist nach SCHULZ (H. 29, 124) nicht in diesen vorhanden; ebensowenig ist die sog. Cellulose aus der Haut der Schlangen und Seidenraupen, die schon mit verdünnten Säuren leicht und rasch Glykose geben soll, mit Tunicin identisch; ob die neuerdings in einigen Muscheln aufgefundenen Kohlenhydrate als Tunicin anzusehen sind, lässt COHNHEIM vorerst dahingestellt (H. 33, 9).

6. Das Paramylum, $C_6H_{10}O_5$; es findet sich in Körnern abgelagert in der Infusorienart Euglena viridis, ist unlöslich in Wasser, Alkohol, verdünnten Säuren, und Ammoniak, löslich in

Kalilauge, giebt mit Brom Glykonsäure, mit Salpetersäure Oxalsäure, färbt sich nicht mit Jod, und wird beim Kochen mit verdünnten Säuren, nicht aber durch Diastase, in Traubenzucker verwandelt (GOTTLIEB, A. 75, 51; HABERMANN, A. 172, 14). Nach ZOPF ist es auch in gewissen Schleimpilzen reichlich vorhanden.

7. Die Nucleo-Proteïde. Sie sind anscheinend als Verbindungen von Eiweissstoffen mit Nucleïnsäuren zu betrachten, und diese geben, mit Säuren behandelt, neben anderen Producten, auch Furol und Lävulinsäure, müssen also Pentosen- und Hexosenliefernde Gruppen enthalten (KOSSEL, C. 92, 140; KOSSEL und NEUMANN, B. 27, 2222; HAMMARSTEN, H. 19, 19; NOLL, H. 25, 430; SALKOWSKI (H. 27, 535); BLUMENTHAL, C. 98, 997; STOKLASA, Z. B. 23, 925; WOHLGEMUTH, Chz. 24, R. 245); die Beschaffenheit der entstehenden Hexosen ist aber bisher kaum untersucht, und die Richtigkeit der Annahme, dass der betreffende Zucker gerade d-Glykose sei, steht daher in den meisten Fällen noch dahin. Auch ist es, wie schon weiter oben erwähnt, zweifellos, dass nicht alle Nucleïnsäuren und Nucleïnstoffe Kohlenhydratgruppen, besonders leicht abspaltbare, enthalten (LEVENE, H. 37, 400), um so mehr, als OSBORNE und HARRIS (Bioch. 1, 581) die vielgebrauchte Diagnose mittelst α-Naphtholes (s. unten) in solchen Fällen für unzuverlässig erkannten.

In Form eines phosphorhaltigen Nucleoproteïdes dürfte das sog. thierische Sinistrin in der Eiweissdrüse der Weinbergsschnecke vorhanden sein; es hat die Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_4 + H_2O$, ist linksdrehend, besitzt weder Gährungs- noch Reductions-Vermögen, und wird beim längeren Kochen mit Säuren, nicht aber durch Ptyalin, in Glykose übergeführt; möglicherweise ist es ursprünglich in amidirter Form gegenwärtig, vielleicht auch theilweise verbunden mit Glykosamin (s. dieses) (HAMMARSTEN, Pf. 36, 373).

Aehnliche Nucleoproteïde sind wohl jene der Schneckenleber und der Fischeier, die Ichthuline (KOSSEL und WALTER, H. 15, 477); sie werden zwar zuweilen den Nucleo-Albuminen beigezählt, da diese aber nach KOSSEL (H. 10, 248) keine Kohlenhydratgruppen enthalten, so würden sie unter ihnen eine Ausnahmestellung einnehmen.

8. Die Hyalogene oder Albuminoide; es sind dies Eiweisskörper aus den Gerüstsubstanzen niederer, insbesondere wirbelloser Thiere; angeblich enthalten sie einen Kohlenhydratrest in schwer angreifbarer Stellung, und geben, wenn man sie zunächst

durch Alkalien in die Schwefel- und Kohlenstoff-ärmeren Hyaline überführt, und diese dann mit Säuren behandelt, Glykosen-Derivate (Amido-Zucker?), und weiterhin Glykose und noch andere Zucker, darunter angeblich Chitose (KRUKENBERG, Biol. 22, 261; B. 19, R. 621; C. 89, 520).

9. Die echten Eiweissstoffe. Die Frage, ob diese sämmtlich oder theilweise einen Kohlenhydrat-, und speciell einen Glykose-Rest enthalten, ist zur Zeit noch streitig, um so mehr, seit man erkannt hat, dass gerade das mit Vorliebe untersuchte Eiweiss des Hühnereies nicht einheitlich ist, sondern neben dem eigentlichen Albumin mindestens noch ein Globulin und ein Mucoid enthält. Schon BERZELIUS theilte 1839 mit, er habe aus Eiweiss (MULDER's Proteïn) Zucker und Zuckersäure erhalten, mit welch' letzterer Substanz vermuthlich auch die von MALY (M. 6, 107) aus Peroxyprotsulfosäure dargestellte „Isoglycerinsäure“ identisch war. Durch Behandlung reinen Eiweisses mit Barythydrat oder Schwefelsäure gewann SCHÜTZENBERGER Glykose und eine Art Dextrin, als deren Mutterstoff er ein amidirtes Kohlenhydrat $C_6H_{14}N_2O_4$ ansah (Bl. 23, 24 u. 171; 23, 248 und 251). Aehnliche Angaben veröffentlichten später LEHMANN und SCHISCHKOFF (Bl. II, 42, 318), WALTER (H. 15, 477), SALKOWSKI (C. 93b, 533), KRAWKOW (Pf. 65, 281), MÜLLER und WEYDEMANN, SEEMANN, EICHHOLZ, MÖRNER, PAVY, BLUMENTHAL und MEYER (B. 32, 174), NEUBERG (B. 34, 3963), LANGSTEIN (Chz. 26, 966; C. 1902b, 389), PICK (Chz. 26, R. 267), HOFMEISTER (C. 1902b, 1263), u. A. Mehrere dieser Forscher glaubten, mittelst verdünnter Säuren oder Alkalien, durch Einwirkung von Pepsin- oder Trypsin-Salzsäure, u. s. f., aus den verschiedensten Eiweissstoffen Zucker, speciell Glykose, abgespalten zu haben, und zwar oft in sehr bedeutender Menge; schätzten doch z. B. MERING und UDRÁNSZKY den stickstofffreien Rest des Eiweisses auf annähernd zwei Drittel der Gesammtmasse (H. 12, 377). Andere Autoren bezweifelten hingegen das Vorhandensein von Zuckergruppen, da das blosse Reductionsvermögen der Spaltungsproducte nicht, wie man anfangs meinte, als beweisend anzusehen sei (PAVY; DRECHSEL, H. 21, 68), und ferner auch zu beachten bleibe, dass die möglichst gereinigten echten Eiweissstoffe beim Destilliren mit verdünnten Säuren keine Lävulinsäure liefern (TOLLENS und WEHNER, B. 19, 708; TOLLENS, B. 25, 2569; MAYER, C. 99, 687; BLUMENTHAL, B. 32, 277). Was früher auf Grund ungenügender Untersuchungen als solche angesehen wurde, war vermuthlich Furol, das thatsächlich aus

Eiweiss erhalten werden kann (UDRÁNSZKY, H. 12, 389; LANGSTEIN, C. 1901 b, 1024; HOFMEISTER und PICK, H. 28, 129), dessen eigentliche Quelle aber noch nicht mit Sicherheit bekannt ist (KOSSEL, B. 34, 3224); nach HOFMEISTER und PICK sind es besonders die Albumosen gewisser Gruppen, z. B. die Proteo- und Hetero-Albuminosen, die den Furol-gebenden Bestandtheil enthalten, den einige Forscher als Pentose betrachten, Andere, wie WEISS (Chz. 23, R. 292) als Methylpentose (s. oben), noch Andere, wie LANGSTEIN (C. 1901 b, 1024) als eine den Pentosen nahestehende Säure (Glykuronsäure?). Die Einheitlichkeit der Kohlenhydrat-liefernden Gruppen, bezw. der abgespaltenen Kohlenhydrate, steht ebenfalls noch nicht fest; nach BLUMENTHAL (Chz. 23, 85; C. r. 128, 117) soll sich unter den letzteren l-Glykose, nach LANGSTEIN und PAVY d-Glykose befinden, doch vermochte SPENZER (H. 24, 354) beides nicht zu bestätigen, — wobei freilich daran zu erinnern wäre, dass nach PFLÜGER (Pf. 77, 552) grosse Mengen Eiweiss die Auffindung und den Nachweis geringer Mengen Glykose in hohem Grade erschweren. Die beträchtlichen Antheile Zucker wieder (bis 15 Proc.), die HOFMEISTER (H. 24, 159; 26, 462) aus krystallisirtem Eiweiss abgeschieden haben will, können nach HAMMARSTEN als beweisend nicht angesehen werden, weil sein Ausgangsproduct stets einen uncontrolirbar grossen Gehalt an Ovomucoid besass; auch die Beobachtungen von PICK (H. 28, 219), und von VITALI (C. 1900, 141), der u. a. auf die Alkoholbildung bei der Fäulniss Kohlenhydrat-freier Eiweissstoffe verweist, sind in dieser Richtung nicht ausschlaggebend; nach SEEMANN und MÜLLER endlich soll Zucker- und Ovomucoid-freies Eiweiss gar keine echte Pentose oder Hexose enthalten, sondern nur Chitose, und zwar als Chitosamin (C. 98 b, 1271; 99, 1030), während FRÄNKEL (M. 19, 747) an amidirte Derivate einer Chitobiose denkt, und LANGSTEIN (a. a. O.) im krystallisirten Serumalbumin mindestens zweierlei Gruppen annimmt, eine Chitose- und eine Pentose-bezw. Furol-liefernde (betreffs der zweifelhaften Natur der Chitose s. unten).

Mit Bestimmtheit ist nach LANGSTEIN (M. 24, 445) d-Glykose bisher nur aus dem, zuerst (aber nicht rein) von PAVY, später von MÖRNER (H. 34, 207) abgeschiedenen Blutglobulin erhalten; bei der Hydrolyse reinsten Pferdeblut-Globulines durch vierstündiges Kochen mit fünfprocentigem Bromwasserstoff wird nach LANGSTEIN ein, allerdings nur sehr geringer, 1,4 Proc. nicht übersteigender Antheil Kohlenhydrate abgespalten, unter denen mit

Sicherheit nachgewiesen sind: d-Glykose, d-Fruktose (wohl ein Product secundärer Reactionen, s. unten), eine linksdrehende Aldose, dieselbe (?) in amidirtem Zustande, und eine Kohlenhydratsäure, während Glykosamin und Galaktose fehlen. Ob Blutglobulin diese Zucker auch bei der peptischen Verdauung ergiebt, wie das zwar nicht FRÄNKEL's Albamin (s. unten), wohl aber LANGSTEIN's isomere Substanz aus Serumeiweiss thut, bleibt noch zu prüfen.

10. Das sog. animalische Tannin, $C_{23}H_{16}O_{16}$; es findet sich im Kornwurm (Callandra granaria; Sitophilus granarius), und liefert bei der Hydrolyse Gallussäure, ein Phlobaphen, und Traubenzucker (VILLON, N. 56, 175).

11. Nur kurz ist an dieser Stelle auf den Honig, als Product des Thierreiches, hinzuweisen; er enthält Glykose und Fruktose in wechselnder Menge, zuweilen auch von Rohrzucker und Dextrinen begleitet. Die Ausscheidung eines festen, körnigen Zuckers aus Honig war schon den Alten bekannt, und wurde 1600 von OLIVIER DE SERRES, 1660 von GLAUBER näher untersucht; in krystallisirter Form stellte aber erst LOWITZ (CRELL's Annalen 1792, 218) den Honigzucker dar, und zwar unter Anwendung der von ihm neu entdeckten Reinigungsmethode mittelst Holzkohle.

Ueber das Vorkommen amidirter Glykose im Thierreiche s. unten bei Glykosamin.

Darstellung. Als Rohstoffe für die Gewinnung der Glykose im Grossen kommen wesentlich nur Cellulose und Stärke in Betracht.

Dass man aus reiner Cellulose fast quantitativ reinen, krystallisirten Traubenzucker erhalten könne, bewies, wie bereits oben erwähnt, FLECHSIG (H. 7, 536), indem er 250 g lufttrockene entfettete Watte in ein kaltes Gemisch von 1250 g Schwefelsäure von 75 Proc. Anhydridgehalt und 420 g Wasser allmählich eintrug, nach einstündigem Stehen mit $^2/_3$ Volum Wasser verdünnte, nach abermals eintägigem Stehen filtrirte, das Filtrat auf 2,5 Liter brachte, und je 50 ccm davon mit 850 ccm Wasser fünf bis sechs Stunden unter Rückflusskühlung kochte. Wie schon BÉCHAMP (C. r. 42, 1210) wahrnahm, und HÖNIG und SCHUBERT (M. 6, 711; 7, 455), sowie STERN (Chz. 18, 1853) und STORER (C. 1900b, 1069) genauer feststellten, entsteht der Traubenzucker nicht direct, vielmehr werden zunächst, je nach dem Procentsatze der angewandten Säure, der Temperatur, und der Kochdauer, wechselnde Mengen von Aethersäuren gebildet, deren Rotation von $\alpha_j = -7,9^0$ bis

$\alpha_j = +161,6^0$ schwankt (auf die Grundsubstanz $C_6H_{10}O_5$ berechnet), die mehr oder weniger zahlreiche Sulfogruppen enthalten, in wässeriger Lösung (langsam in der Kälte, rascher beim Erwärmen) Schwefelsäure abspalten, und dabei allmählich in Glykose, bezw. zunächst in Dextrine übergehen; auch wenn man einen Theil Cellulose mit zwei Theilen concentrirter Schwefelsäure homogen verreibt, und nach halbstündigem Stehen in acht bis zehn Volumen absoluten Alkohols unter Kühlung löst, bildet sich (nach 12 bis 24 Stunden in der Kälte, sofort beim Kochen) ein reichlicher weisser, aus mikroskopischen, sehr regelmässigen und charakteristischen Kügelchen von $3\,\mu$ Durchmesser bestehender Niederschlag solcher Aethersäuren, die beim Kochen mit Alkohol die nämlichen Dextrine liefern. Alle diese Dextrine haben die Formel $C_6H_{10}O_5$, zeigen, je nach ihrer Entstehungstemperatur, $\alpha_j = +6,4^0$ bis $+127,72^0$, reduciren FEHLING'sche Lösung, lösen sich etwas in starkem Alkohol, und werden durch Diastase kaum verändert, durch Schwefelsäure aber in Glykose übergeführt.

Die Verzuckerung der Cellulose in grösserem Maassstabe, und ihre Beeinflussung durch die Höhe der Temperatur und des Druckes, untersuchten, wie schon oben erwähnt, zuerst PAYEN und BLONDEAU, und in späterer Zeit TOLLENS und LINDSAY (A. 267, 230), TAUSS (D. 273, 276), und SIMONSEN (Chz. 19, R. 334 und 20, 898; Z. ang. 1898, 223). Nach SIMONSEN lassen sich Holzmassen, Sägespäne, u. s. f. bedeutend leichter verzuckern als reine Cellulose, oder auch als die von KAPESSER (N. Z. 29, 301) vorgeschlagene Torfcellulose (s. BORNTRAEGER, F, 40, 787); aus Tannenholz erhielt er durch 15 Minuten langes Erhitzen mit sechs bis sieben Theilen halbprocentiger Schwefelsäure (oder besser Salzsäure) unter sechs bis acht Atmosphären Druck 22,5 Proc. Zucker, aus Sulfitcellulose bezw. Cellulose durch $1^1/_4$- bezw. $1^1/_2$stündiges Erhitzen unter acht bezw. zehn Atmosphären Druck 40 bis 45 Proc. Zucker, der aus fast reinem Traubenzucker bestehen soll. Dies ist jedoch nach TOLLENS (Z. ang. 1898, 337) keineswegs der Fall, vielmehr sind etwa 50 Proc. des Zuckers unvergährbar, und erweisen sich, da sie Furol liefern, als Pentosen. Wirklich reine, völlig vergährbare Glykose lässt sich nach CLASSEN gewinnen, wenn man einen Theil lufttrockenes Sägemehl mit $^3/_4$ Theilen Schwefelsäure von 55 bis 60^0 Bé. anrührt, die trockene Masse eine halbe Stunde kräftig hydraulisch presst, wobei sich ein grosser Theil der Cellulose unter starker Temperaturerhöhung in Traubenzucker verwandelt, und dann die restlichen

Dextrine eine halbe Stunde unter Zusatz von vier Theilen Wasser kocht, wobei sie leicht in Glykose übergehen, von der man insgesammt 60 Proc. Ausbeute erreicht (Z. 50, 590). Zu ähnlichen Ergebnissen gelangt man: wenn man Cellulose mit schwefliger Säure auf 120 bis 145° erhitzt; wenn man sie bei dieser Temperatur nur mittelst Schwefligsäure aufschliesst, und diese dann bei 120 bis 145° durch Luftzufuhr, durch Chlorwasser, Hypochlorite, oder sonstige Sauerstoff-abgebende Körper theilweise in Schwefelsäure überführt, bezw. bei 120 bis 125° gleich etwas fertige Schwefelsäure (0,2 Proc.) zusetzt, oder noch besser Salzsäure, die schon bei kaum einstündigem Kochen sehr reine und concentrirte Lösungen ergiebt; wenn man feuchte Cellulose mit Schwefelsäure-Anhydrid-Dämpfen behandelt, wobei die Schwefelsäure in statu nascendi wirkt, und der Schwefligsäure-Gehalt der Gase die Aufschliessung befördert, so dass man nur wenig Säure aufzuwenden hat, und den Druck niedriger halten kann; endlich auch, wenn man 100 kg Holz, 25 bis 30 Proc. Wasser enthaltend, mit 30 bis 35 kg neunprocentiger Lösung von Schwefligsäure mischt, die fast trockene Masse im Druckgefässe unter Umrühren 30 bis 60 Minuten auf 120 bis 145° erhitzt, und sie nach dem Ablassen der Schwefligsäure mit Wasser auslaugt (Classen, Z. 51, 348 und 755; Chz. 25, 249, und 571; 26, 441).

Die technische Darstellung des Traubenzuckers geschieht indess bisher noch ausschliesslich durch Kochen von Stärke mit Schwefelsäure, nach dem 1811 von Kirchhoff entdeckten Verfahren (J. ph. 74, 199). Nach Payen soll man in ein siedendes Gemisch von 300 Theilen Wasser und 1 bis 2 Theilen Schwefelsäure eine Mischung von 100 Theilen Stärke und 100 Theilen Wasser so langsam eintragen, dass das Sieden nicht unterbrochen wird, hierauf kochen, bis sich Stärke und Dextrin durch Jod und Alkohol nicht mehr nachweisen lassen, sodann mit Kreide neutralisiren, durch Knochenkohle entfärben, auf das specifische Gewicht 1,3 eindampfen, und krystallisiren lassen. Im Allgemeinen geht die Verzuckerung nach Payen desto rascher und vollständiger vor sich, je stärker die Säure, je höher die Temperatur, und je länger die Einwirkungszeit ist; bis zu einer Umsetzung von 40 bis 50 Proc. der Stärke wächst die Menge des gebildeten Zuckers annähernd proportional zur Zeit, weiterhin aber nimmt sie nur langsam zu, theils weil bereits gebildeter Zucker wieder zerstört wird (?), theils weil er sich durch Reversion in dextrinartige Körper zurückverwandelt (Wohl, B. 23, 2103), theils endlich, weil die

als Zwischenproducte entstehenden Dextrine gegen Säure ziemlich widerstandsfähig sind. Nach Hönig und Schubert (M. 6, 728; 7, 455) geht auch die Stärke zunächst in Aethersäuren der allgemeinen Formel $C_{6n}H_{10n}O_{5n-x}(SO_4)_x$ über, die je nach ihrer Entstehungstemperatur die Rotation $\alpha_j = +192{,}25^0$ bis $+123{,}85^0$ zeigen, sich denen der Cellulose ganz analog verhalten, ähnliche, theilweise vielleicht sogar identische Dextrine, von $+190{,}18^0$ bis $+133{,}70^0$ specifischer Rotation und von geringem Reductionsvermögen, und weiterhin Traubenzucker liefern.

Dubrunfaut beobachtete schon 1840, dass die besten und reinsten Producte entstehen, wenn man in verdünnter Lösung verzuckert, sowie dass sich die Reactionszeit bedeutend abkürzen lässt, sobald man bei 110 bis 120°, ja 150 bis 160° C., also unter erhöhtem Drucke arbeitet; nach Seyberlich (N. Z. 36, 227) ist der erhöhte Druck das Wesentliche, und das gewünschte Ergebniss kann deshalb auch z. B. mittelst Pressluft erzielt werden (am besten indem man diese zum Umrühren der Masse benutzt); nach Tauss (D. 273, 276) und F. Lippmann (Ö. 26, 657; 28, 251) hingegen wird die Verzuckerung nur durch relativ hohen Druck gefördert und auch durch diesen nur in geringem Maasse, während das eigentliche wirksame Agens die hohe Temperatur ist, die am besten 130° beträgt; Bewegung der zu verzuckernden Masse, z. B. durch Einleiten von Luft, Kohlensäure, oder Schwefligsäure unter Druck, ist unter allen Umständen vortheilhaft, auch wenn in verdünnter Lösung gearbeitet wird, wie dies schon Allihn und Soxhlet empfahlen. Nach Allihn (J. pr. II, 22, 94; Z. 32, 969) werden durch vierstündiges Kochen mit halb- oder einprocentiger Schwefelsäure bei 108°, oder durch dreistündiges bei 114°, 90 Proc. der Stärke in Glykose übergeführt; Soxhlet (Z. 39, 88) fand, beim vier- bis fünfstündigen Kochen von einem Theile wasserfreier Stärke mit 4,5 Theilen halbprocentiger Schwefelsäure bei 121°, den nämlichen Procentsatz. Durch längeres Kochen oder Anwendung stärkerer Säuren lässt er sich nicht erhöhen, dagegen steigt er auf 95 bis 96 Proc., wenn man statt $4^1/_2$ Theile 9 Theile halbprocentiger Schwefelsäure nimmt, also in verdünnterer Lösung kocht. Winterstein (L. V. 41, 375) erzielte das Maximum der Verzuckerung, 92,4 Proc., bei zweistündigem Kochen mit zweiprocentiger Schwefelsäure, die 2 g H_2SO_4 in 100 ccm enthielt.

Rascher und besser als Schwefelsäure wirkt, wie Dubrunfaut 1854 fand, verdünnte Salzsäure (1,125 specifisches Gewicht); kocht

man 2,5 bis 3 g bei 120° getrockneter Kartoffel- oder Maranta-Stärke mit 200 ccm Wasser und 20 ccm Salzsäure von 2,2 Proc. (1,125 specifisches Gewicht) $2^1/_2$ bis 3 Stunden rückfliessend im Wasserbade, so erhält man eine fast reine Glykoselösung (Sachsse, C. 77, 732); Weizen- oder Reisstärke sind hierbei nicht anwendbar, weil sie neben Glykose noch andere Zuckerarten geben. Allihn kochte 12 g lufttrockene Stärke mit 100 ccm Salzsäure von 10,5, 3,33, 2, 1,33 Proc. (specifisches Gewicht 1,049, 1,024, 1,017, 1,010, 1,007 bei 15° C.) unter Rückflusskühlung; in der ersten Lösung waren nach zwei Minuten 92,55 Proc., nach 50 Minuten 87,37 Proc. verzuckert, also binnen 48 Minuten etwa 5 Proc. Glykose wieder zerstört (oder, nach Wohl, revertirt); in der zweiten begann diese Zerstörung (bezw. Reversion) erst nach 30 Minuten; in der dritten bis fünften wurden binnen $1^1/_2$ und $2^1/_2$ Stunden die Maxima der Verzuckerung erreicht, und zwar mit 94,65, 95,05, und 94,65 Proc. Hiernach ergiebt sich als günstigste Darstellungsmethode die Verzuckerung mit 100 ccm zweiprocentiger Salzsäure, und in der That kann man aus der, durch Natron neutralisirten Lösung, unmittelbar krystallisirte Glykose erhalten. Durch zweistündiges Kochen von 5 g Stärke (von 82,52 Proc.) mit 50 ccm halbprocentiger Salzsäure im Chlorcalciumbade bei 120°, bezw. durch zwei- bis dreistündiges Kochen von 3 g Stärke mit 20 ccm 2,2 procentiger Salzsäure im Wasserbade, erreichte Bauer sogar Verzuckerungen von 96 bezw. 99,3 bis 99,4 Proc. (Ö. 18, 424; Chz. 12, 664); ebenso erlangten Noyes und Arnold (Chz. 27, 804) 96 bis 99 Proc. der theoretischen Ausbeute, wenn sie die zweiprocentige Lösung mit halbprocentiger Säure eine Stunde bei 100°, oder eine halbe Stunde bei 111° kochten. Die Höhe dieser Procentsätze ist jedoch nicht nur von der Methode der Verzuckerung, sondern auch von der Beschaffenheit des Ausgangsmateriales abhängig; je nachdem man mit reiner Stärke arbeitet, oder die der Cerealien und dergl. in Angriff nimmt, erhält man, unter den günstigsten Bedingungen, ziemlich gleichmässig bei allen Verfahren 100 Theile Glykose aus 93,5 bis 94, oder aus nur 90 bis 91 Theilen Stärke (Lintner und Düll, Z. ang. 1891, 527; Salomon, J. pr. II, 25, 348; Sostegni, G. 15, 376; Schulze, J. p. II, 28, 311; Bauer, Ö. 17, 4). Dies bestätigen auch Versuche von Ost (Chz. 19, 1501), der als Maximum 100 Theile Traubenzucker aus 92,5 Theilen zu gewinnen vermochte, und zwar dann, wenn er 3 g Stärke mit 200 ccm Wasser und 20 ccm Salzsäure vom specifischen Gewichte 1,125 im (nicht

auf dem) siedenden Wasserbade zwei bis drei Stunden erhitzte.

Die Fluorwasserstoffsäure bewirkt nach MALINSKY (Z. 49, 605) schon bei gewöhnlichem Drucke binnen ein bis zwei Stunden völlige und gleichmässige Verzuckerung, wenn man einen Theil Stärke mit zehn Theilen Wasser und so viel der Säure kocht, dass die Flüssigkeit 0,020 bis 0,025 Proc. von ihr enthält; durch Zusatz von Kalk oder Kreide kann sie leicht als unlösliches Fluorcalcium wieder abgeschieden und entfernt werden.

Nach COUVERCHEL (1828), GUICHARD (J. pr. V, 25, 394) und SEYBERLICH (Z. 39, 84) soll Salpetersäure, selbst in concentrirter Lösung, reinere Producte als Salzsäure ergeben und dabei rascher einwirken; genauere Angaben hierüber fehlen jedoch (s. KRIEGER, Z. 45, 7). PERIER schlug schon 1862 u. a. auch diese Säure zur directen Verzuckerung unzerkleinerter Pflanzentheile in einer Art Diffusionsbatterie vor (S. ind. 33, 221), — ein Verfahren, das neuerlich von BONDONNEAU und FORET (C. r. 105, 617) wieder in Aufnahme gebracht wurde.

SCHUMANN (N. Z. 21, 6), POPE (Chz. 21, 592), und BERGÉ (Chz. 13, 582 und 1090; Bl. B. 10, 444) empfahlen die Verzuckerung der Stärke mittelst schwefliger Säure unter Druck vorzunehmen; trockene Stärke und wasserfreie Schwefligsäure wirken nach BERGÉ nicht auf einander ein, erhitzt man aber 25 Theile Stärke mit 75 Theilen wässeriger drei- bis sechsprocentiger Schwefligsäure bei sechs Atmosphären Druck rasch auf 135 bis 140°, so erfolgt fast quantitative Zuckerbildung. Nach CLASSEN kann man auch Stärke erst mit Schwefligsäure bis 80°, und dann unter Zusatz von etwas Schwefelsäure bis 110 oder 120° erhitzen (Chz. 24, 693), oder die, mit drei Theilen dreiprocentiger Schwefligsäure bei 80° aufgeschlossene Stärke nach einer der oben bei der Umwandlung der Cellulose besprochenen Methoden behandeln, wobei jedoch schon niedrige Temperaturen (110 bis 120°) genügen (Chz. 25, 249; Z. 51, 348).

Nach WURSTER lässt sich Stärke auch durch Kochen mit Hydroperoxyd in alkalischer oder saurer Lösung verzuckern (C. 87, 1195; B. 22, R. 145); ASBÓTH wies jedoch nach, dass hierbei stets ein grosser Theil des Rohmateriales unangegriffen zurückbleibt (Chz. 16, 1560).

Die kräftigen organischen Säuren, z. B. Weinsäure, Apfelsäure, Citronensäure und Oxalsäure, verwandeln bei 140° schon in Mengen von 0,3 bis 0,4 Proc. die Stärke binnen 45 bis 50 Minuten in Trauben-

zucker (COUVERCHEL, 1828; DELARUE, N. Z. 6, 261). SALOMON erhielt durch dreistündiges Kochen von 100 g trockener Stärke mit 100 g krystallisirter Oxalsäure und 700 g Wasser im Salzbade eine reine, direct krystallisationsfähige Lösung von Glykose, und erklärt dies für eine der besten Darstellungsmethoden (J. p. II, 28, 85; N. Z. 11, 147); auch nach OST (Chz. 19, 1502) ergiebt Oxalsäure eine bessere und glattere Verzuckerung der Stärke als Salzsäure unter den nämlichen Umständen (s. oben), desgleichen beobachteten LINTNER und DÜLL (B. 28, 1524) rasche und vollständige Krystallisation, als sie 100 g Stärke mit 500 g Wasser und 2 g Oxalsäure verkleisterten, im Dampftopfe eine Stunde auf drei Atmosphären erhitzten, die mit Kreide neutralisirte und mit Knochenkohle entfärbte Masse zum Syrup concentrirten, und einige fertige Krystalle einrührten. Nach NAMIAS (Chz. 25, 623) wird auch Oxalsäure mit schwefliger Säure zusammen zur Verzuckerung (namentlich von Maismehl) mit Vortheil angewandt. Mittelst Wein- oder Citronensäure gewann SALOMON (a. a. O.) ebenfalls krystallisirten Traubenzucker und daneben ein Dextrin vom Drehungsvermögen $\alpha_D = +216^0$; Milchsäure, in vierprocentiger Lösung und unter Druck, bildet auch Glykose (COUVERCHEL, 1828; REINCKE, C. 87, 735), desgleichen Ameisensäure (MORGEN, D. 266, 418), und Essigsäure (SCHULZE, J. pr. II, 28, 311), letztere aber nur bei mehr als vierstündiger Kochzeit, während man sonst fast nur Dextrin vorfindet.

Die sauren Salze der starken organischen Säuren hydrolysiren die Stärke ebenfalls; dass Weinsteinlösung aus ihr eine süsse Substanz erzeugt, beobachteten schon 1780 PARMENTIER und DEYEUX, und 1801 PARMENTIER und FOURCROY.

Unter Anwendung starken Druckes wirkt auch die Kohlensäure verzuckernd, und zwar angeblich schon bei 60° (BACHET und SAVALLE, B. 11, 1702). Chlorzink, Kalilauge, Natronlauge, und Barythydrat, geben bei andauerndem Kochen gleichfalls Glykose (BÉCHAMP, A. 100, 365; CHANDELON, B. 17, 2150); auch durch sehr langes Kochen mit reinem Wasser unter Hochdruck soll man nach BÉCHAMP und nach MUNK (H. 1, 357) Stärke in Traubenzucker überführen können; nach SOXHLET (Z. 31, 651) ist dies aber nicht der Fall; vielmehr ist die Ursache der Umsetzung in einem geringen Gehalte an Schwefelsäure zu suchen, der der Kartoffel- und Weizenstärke von ihrer Darstellung her fast immer anhaftet, denn Mais- und Reisstärke, die alkalisch reagiren, liefern unter gleichen Verhältnissen keine Glykose.

Die sog. lösliche Stärke, die man in wässeriger, kochsalzhaltiger Lösung sich selbst überlässt, soll sich allmählich in Traubenzucker verwandeln (Riban, Bl. II, 31, 40); beim Erhitzen erfolgt dies sehr rasch, auch wird die Reaction durch Glycerinzusatz stets erheblich beschleunigt (Schoor, C. 84, 455).

Die Verzuckerung der Stärke durch Diastase wurde ebenfalls von Kirchhoff 1814 entdeckt (Schweigger's Journal 14, 389), doch ist, wie schon bemerkt, der anfänglichen Meinung entgegen, der entstehende Zucker nicht Glykose, sondern Maltose. Hingegen wird Stärke durch ein anderes von Cuisinier (S. ind. 27, 226 und 241; Z. 36, 276), und von Géduld (C. 91b, 323) beobachtetes Enzym, die Amylo-Glykase aus Mais, wirklich in Traubenzucker umgewandelt, und diese Reaction kann, nach Lintner (Chz. 16, R. 160), wie folgt, als Darstellungsmethode verwerthet werden: Man behandelt Stärkekleister bei 60 bis 63° mit Malzauszug bis zum Verschwinden der Jodfärbung, versetzt die Würze, die etwa 20° Bx. zeigt, mit so viel nicht zu feinem Maisschrot, dass sie ganz davon erfüllt ist, lässt dieses 30 bis 48 Stunden bei 60° einwirken, bis die specifische Drehung auf $\alpha_D = +53^0$ gesunken ist, kocht das Filtrat mit reiner Knochenkohle, concentrirt es nach abermaliger Filtration zum Syrup, und lässt diesen erkalten, wobei man wo möglich einige fertige Krystalle einrührt; nach wenigen Stunden erhält man eine Krystallisation von Traubenzucker, den man durch Umkrystallisation völlig reinigt. Diese Glykase soll nach Morris (C. 93, 837) ein specifisches Enzym des Maises sein, und in anderen Getreidearten nicht, oder nur spurenweise, vorkommen; die Richtigkeit dieser Ansicht ist jedoch fraglich, wenigstens hat Morris nicht angegeben, wodurch sich die Amylo-Glykase des Maises von den analogen, wie weiter oben ausgeführt, sehr verbreiteten Enzymen unterscheidet.

Besonders geeignet 'zur directen Verzuckerung der Stärke, sogar in Form zerkleinerter Getreidekörner oder Kartoffeln, erweisen sich nach Calmette (Z. 41, 766) gewisse Mucor- und Aspergillus-Arten ostasiatischer Herkunft, namentlich der japanische Amylomyces β, aber auch Amylomyces α, γ, und verwandte Formen, deren Sporenkeime, wenn man sie bei 35 bis 38° in Reincultur einwirken lässt, eine grosse Menge verflüssigender, verzuckernder und vergährender Enzyme entwickeln, die Henneberg, Sitnikoff und Rommel näher untersucht haben (Bl. Ass. 18, 1049). Die grosse Empfindlichkeit der Amylomyceten gegen

Spaltpilze macht es jedoch rathsam, sie auf eine zunächst theilweise mit Säure verzuckerte Stärkelösung zur Einwirkung zu bringen, die dann sehr rasch und intensiv erfolgt (BARBET, Chz. 26, 139; 27, 359). Durch genaues Einhalten der geeignetesten Temperaturen (rechtzeitiges Abkühlen auf 10 bis 15°, rechtzeitiges Erwärmen auf 55°) gelingt es nach CALMETTE, die Vergährung oder Verbrennung bereits gebildeter Glykose völlig zu verhindern, und im Grossen binnen 24 bis 36 Stunden so reine Syrupe zu gewinnen, dass nach dem Concentriren sofortige Krystallisation erfolgt. Die Reaction wird als eine fast quantitativ verlaufende bezeichnet, und zwar soll der Traubenzucker zum grössten Theile direct entstehen, zu einem kleinen auch indirect aus Maltose und Dextrinen, die durch ebenfalls secernirte Malto-Glykase und Dextrino-Glykase hydrolysirt werden.

An Stelle der pflanzlichen lassen sich auch thierische Enzyme benutzen; nach RÖHMANN (B. 25, 3654) setzt man zum abgekühlten Kleister aus 100 g Kartoffelstärke und 5 Litern Wasser 1 Liter Rinderblutserum und 100 ccm zehnprocentige Thymollösung, lässt 24 Stunden bei 32° stehen, fällt das Eiweiss vorsichtig und genau mit verdünnter Salzsäure, kocht auf, dickt das klare Filtrat zum Syrup ein, fällt Dextrin und dergl. mit absolutem Methylalkohol, trägt das concentrirte Filtrat in sein mehrfaches Volumen Methylalkohol ein, und filtrirt nochmals; nach einigen Tagen scheidet sich ein Krystallbrei aus, der aus dem Doppelsalze von Glykose und Chlornatrium besteht, durch Waschen mit Methylalkohol und Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wird, und leicht auf reinen Traubenzucker verarbeitet werden kann. Es gelingt ohne Schwierigkeit, aus 100 g Stärke 40 g des Doppelsalzes zu erhalten. Vermuthlich enthält das Serum zwei Enzyme (RÖHMANN, B. 27, 3251), eine Amylo-Maltase (die zunächst Maltose, vielleicht auch Isomaltose bildet) und eine Malto-Glykase (die diese Zuckerarten in Traubenzucker überführt), die letztere aber in so überwiegender Menge, dass die Isolirung jener Zwischenproducte bisher nicht möglich war; geringere Mengen dieser Glykase, die schon durch Fällen mit Alkohol zerstört wird, scheinen auch im Pankreas, im Darmsafte, sowie im Speichel vorhanden zu sein, jedoch neben weit höheren Procentsätzen der Maltase.

Zur Darstellung kleiner Mengen chemisch reiner Glykose haben MOHR, SCHWARZ, NEUBAUER und MAUMENÉ Vorschriften gegeben. Nach MOHR (F. 12, 296) löst man möglichst guten Stärke-

zucker des Handels in seinem halben Gewichte Wasser, filtrirt die Lösung in einen unten zugestopften Glastrichter, und lässt diesen, mit einer Glasplatte bedeckt, mehrere Monate an einem kühlen Orte stehen; es krystallisirt Traubenzucker aus, den man durch Oeffnen des Stopfens vom flüssig gebliebenen Antheile trennt, mit Alkohol von 80 Proc. vollkommen auswäscht, erst an der Luft, dann über Chlorcalcium, und zuletzt unter vorsichtiger Anwendung von Wärme trocknet. Nach Schwarz (Ö. 7, 703) und Neubauer (F. 15, 188) trägt man in eine Mischung von 500 bis 600 ccm Alkohol von 80 Proc. und 30 bis 50 ccm rauchender Salzsäure fein gepulverten Rohrzucker bis zur Sättigung ein, und lässt in einem geschlossenen Gefässe stehen; bald beginnt sich Glykose krystallinisch auszuscheiden; nach vollendeter Krystallisation giesst man die saure Flüssigkeit ab, wäscht die Krystalle auf einem Filter mit Alkohol vollständig aus, und lässt sie an der Luft trocknen. Nach Maumené (C. r. 69, 1008) vermischt man Lösungen von Invertzucker und reinem Kochsalze, welches letztere sich nur mit dem Traubenzucker zu einer festen, krystallinischen Verbindung vereinigt; man wäscht die Krystalle zuerst mit einer gesättigten wässerigen Salzlösung und dann mit absolutem Alkohol; hierauf zerlegt man sie mit schwefelsaurem Silber, filtrirt vom Chlorsilber ab, dampft zur Trockne ein, und zieht aus dem Rückstande die Glykose mit absolutem Alkohol aus.

Alle diese Methoden liefern Traubenzucker, der noch ein Molecül Krystallwasser enthält; die wasserfreie Verbindung stellt man aus dieser dar, indem man die Krystalle wiederholt mit absolutem Alkohol oder noch besser mit Methylalkohol auskocht, und schliesslich die Lösung längere Zeit im Sieden erhält; beim Erkalten scheiden sich wasserfreie Krystalle ab, die man mit absolutem Alkohol bezw. Methylalkohol auswäscht, abpresst, und sehr langsam, zuletzt bei 110°, trocknet.

Zur Darstellung reiner Glykose in grösserem Maassstabe bedient man sich der von Herzfeld, Soxhlet, Müller, und Otto angegebenen Methoden. Nach Herzfeld (N. Z. 3, 154) wird reinster Stärkesyrup des Handels wiederholt in Alkohol gelöst und mit Aether gefällt; den so gereinigten Syrup lässt man bei 30° krystallisiren, löst den erhaltenen Krystallkuchen in Alkohol von 85 Proc., bewahrt die Lösung wohl verschlossen acht Tage auf, und lässt sie dann in flachen Gefässen, bei hoher Zimmertemperatur, verdunsten; man erhält so reine weisse Krystalle von

Glykose. Nach SOXHLET (J. pr. II, 21, 227) erwärmt man auf einem Wasserbade 12 Liter Alkohol von 90 Proc. mit 480 ccm rauchender Salzsäure auf 45°, und trägt langsam unter Umrühren 4 kg fein gepulverten Rohrzucker ein, ohne die Temperatur über 50° steigen zu lassen. Nach zwei Stunden ist der Rohrzucker invertirt; man kühlt nun ab, trägt in die Lösung etwas Traubenzucker ein, den man vorher nach einer der oben besprochenen Methoden dargestellt hat, und rührt wiederholt stark um; durch den Zusatz von Glykose wird die alkoholische Lösung übersättigt, und scheidet nun binnen 12 Stunden 70 bis 80 Proc. der gewinnbaren Menge Traubenzucker als feines Krystallmehl aus. Wieder nach 24 Stunden saugt man ab, wäscht mit Alkohol von 90 Proc. bis zum Verschwinden der Chlorreaction aus, verdrängt mit absolutem Alkohol, und trocknet sodann das Mehl. Dieses kocht man hierauf fünf bis zehn Minuten mit Methylalkohol (vom specifischen Gewichte 0,810 bei 20°), filtrirt, kühlt die Lösung rasch ab, und schüttelt sie öfters; nach 24 Stunden ist die Krystallisation vollendet, und es haben sich kleine Krystallnadeln gebildet, ohne dass sich erst Traubenzucker als Syrup abgeschieden hat.

MÜLLER (J. pr. II, 26, 78) und OTTO (J. pr. II, 26, 87) empfehlen folgende Methode zur Darstellung reiner Glykose: In einer Mischung von 600 ccm 80 procentigen Alkohols und 20 ccm rauchender Salzsäure, wird bei 20 bis 30° C., unter öfterem Umschütteln, binnen drei bis vier Wochen, so viel feingepulverter Rohrzucker gelöst, als die Lösung aufzunehmen vermag (etwa 300 g); man filtrirt sie durch ein mit Alkohol benetztes Filter, und lässt sie an einem kühlen Orte vier bis sechs Wochen stehen, wobei Krystallisation eintritt. Man giesst nun das Flüssige ab, setzt 90 procentigen Alkohol zu, lässt bis zum nächsten Tage stehen, saugt nochmals ab, und wiederholt die angegebene Behandlung so oft, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt. Die Krystalle trocknet man 24 bis 48 Stunden bei 30 bis 40°, hierauf einige Tage bei derselben Temperatur über Chlorcalcium oder Schwefelsäure im Vacuum, und zuletzt sehr langsam bei 40 bis 100°; das so gewonnene Glykoseanhydrid ist chemisch rein, und braucht nicht mehr umkrystallisirt zu werden. Soll dies aber dennoch geschehen, so kann man hierzu auch gewöhnlichen Alkohol (statt nach SOXHLET Methylalkohol) verwenden: man kocht den Traubenzucker mit etwas weniger absolutem Alkohol, als zu dessen vollständiger Auflösung nöthig ist, fünf

bis zehn Minuten unter Rückflusskühlung, filtrirt durch einen Kochtrichter bei 100° in einen Kolben, verschliesst diesen, und setzt ihn sogleich unter einen Strom kalten Wassers; schon nach einigen Minuten scheidet sich festes Anhydrid aus, und an einem kühlen Orte ist nach 24 Stunden die Krystallisation vollendet. Die Ausbeute beträgt 50 Proc.

TOLLENS räth, die zuerst gewonnene Glykose im Wasserbade in ihrem halben Gewichte Wasser zu lösen, die mit zwei Volumen Alkohol von 90 bis 95 Proc. versetzte Flüssigkeit einige Zeit mit reiner Knochenkohle zu digeriren, durch einen Warmwassertrichter zu filtriren, etwas Anhydrid einzurühren, das Krystallpulver mit Alkohol und Aether zu waschen, und es an der Luft zu trocknen.

Kann man von krystallisirtem Traubenzucker des Handels ausgehen, so schmilzt man nach TOLLENS einen Theil vorsichtig mit $^1/_4$ Theil Wasser, setzt 1,5 bis 2 Volume Alkohol von 90 bis 95 Proc. hinzu, filtrirt heiss, lässt nach dem Einrühren von Zusatzkrystallen allmählich erkalten, presst die auskrystallisirte Masse ab, und reinigt sie durch Behandlung mit Blutkohle und Umkrystallisiren, wie oben angegeben.

Die directe Gewinnung von reiner Glykose aus Früchten, Honig, und dergl., bietet meist wenig Aussicht auf Erfolg; Reinigungsoperationen aber sind stets mit viel Umständen und grossem Verluste an Material verbunden. SIEGEL z. B. empfahl (J. pr. I, 69, 148) Honig, eingedickte alkoholische Auszüge von Rosinen oder getrockneten Süsspflaumen, oder endlich den, durch Verdampfen kochsalzfreier diabetischer Harne erhaltenen Syrup, auf poröse Unterlagen (Ziegelsteine und dergl.) zu bringen, die den flüssigen Antheil allmählich einsaugen, und einen festen oder halbfesten Brei zurücklassen, den man weiter reinigen kann. Auch lässt sich durch wiederholtes Ausziehen von Honig mit kaltem Alkohol, die leichter lösliche Fruktose (Lävulose) bis zu einem gewissen Grade entfernen, und es bleibt Glykose zurück; doch enthält diese auch den etwa vorhandenen Rohrzucker, und wird meist von einer syrupösen, schwer entfernbaren Mutterlauge durchtränkt.

Formel; Synthese. Nachdem schon SAUSSURE (Bull. de Pharm. 6, 502), PROUST (A. ch. II, 36, 368), und GUÉRIN-VARRY (A. ch. II, 49, 248) die Zusammensetzung der Glykose annähernd genau bestimmt hatten, stellte LIEBIG für sie die Formel $C_6H_{14}O_7$ auf (P. 31, 339); BERZELIUS zeigte aber 1837, dass hierbei ein Molecül Krystallwasser einbegriffen sei, und dass der wasserfreien Substanz die Formel $C_6H_{12}O_6$ zukomme. Die Moleculargrösse der

Glykose wurde von TOLLENS und MAYER (B. 21, 1568), von BROWN und MORRIS (N. 57, 196), von SCHUNCK und MARCHLEWSKI (B. 26, 942), sowie von FUCHS (Z. ang. 1902, 1075) nach RAOULT's Methode, von LADENBURG (B. 22, 1226) mittelst PFEFFER's Niederschlagsmembran geprüft, und $C_6H_{12}O_6 = 180$ befunden; diese Zahl stimmt auch zu der von MÜLLER (C. 91 b, 106) aufgestellten Beziehung $I = \frac{M}{2\,W}$, worin I den isotonischen Coëfficienten von DE VRIES, M das Moleculargewicht, und W die sogen. Molecularwerthigkeit bedeuten; für $M = 180$ und $W = (6 \times 4) + (12 \times 1) + (6 \times 2) = 48$ ergiebt sich nämlich $I = \frac{180}{96} = 1{,}88$, genau übereinkommend mit dem von DE VRIES durch den Versuch ermittelten Werthe. Für die u. a. von STERRY-HUNT (Am. 12, 565) verfochtene Annahme, dass wie andere feste Körper so auch Glykose ursprünglich ein weit höheres Moleculargewicht besitze, und erst beim Auflösen in einfache Complexe zerfalle, fehlt es bisher an Beweisen. SCHADEE VAN DER DOES glaubt zwar gefunden zu haben, dass frisch gelöste Glykose zunächst das Moleculargewicht $(C_6H_{12}O_6)_2$ zeige (Chz. 25, R. 66), doch lassen seine Angaben nicht erkennen, ob die zahlreichen und grossen Fehlerquellen der von ihm benutzten kryoskopischen Methode vermieden wurden; auch fehlt für die auffällige Erscheinung, dass die höchsten Zahlen bei den verdünntesten Lösungen beobachtet wurden, zuweilen aber auch kleinere als die theoretisch möglichen Werthe vorkamen, jede Erklärung.

Die Constitution der Glykose, auf die noch später im Zusammenhange zurückzukommen sein wird, drückt man gegenwärtig durch die Formel:

$$CH_2OH.CHOH.CHOH.CHOH.CHOH.COH$$

aus; für die Configuration giebt FISCHER (B. 24, 2683) das nachstehende Bild:

```
      COH
       |
    H—C—OH
       |
   HO—C—H
       |
    H—C—OH
       |
    H—C—OH
       |
      CH2OH.
```

Synthetisch ist der Traubenzucker von FISCHER dargestellt worden (B. 23, 801). Auf die einzelnen Phasen der sehr verwickelten Reactionen lässt sich an dieser Stelle noch nicht eingehen; es sei hier nur erwähnt, dass man durch Condensation von Formaldehyd, Acroleïn, oder Glycerose, inactive Fruktose gewinnt, den durch deren Reduction entstehenden i-Mannit zu i-Mannose und i-Mannonsäure oxydirt, letztere durch Salzbildung in ihre beiden optisch-activen Componenten zerlegt, die d-Mannonsäure durch Erhitzen mit Chinolin auf 150 bis 155° zum Theile in die stereoisomere d-Glykonsäure umlagert, und deren Lakton zu Glykose reducirt.

2. Physikalische Eigenschaften.

Modificationen; Krystalle. Wie die Arabinose, Rhamnose, u. s. f., so vermag auch die d-Glykose in mehreren Modificationen aufzutreten, die aber bei dieser Zuckerart von ihrem Entdecker TANRET (C. r. 120, 1060; Bl. III, 15, 195) eingehender und genauer untersucht wurden als bei den Obengenannten. Die Ansichten über das eigentliche Wesen dieser Modificationen, denen nach TANRET sämmtlich die nämliche Moleculargrösse $C_6H_{12}O_6$ zukommt, können hier noch nicht zur Erörterung gelangen, und auch von ihren Eigenschaften soll zunächst nur das zur Charakterisirung Nothwendige angegeben, Ausführlicheres aber erst unten im Einzelnen besprochen werden.

α-Glykose krystallisirt aus Wasser bei mittlerer Temperatur als Hydrat, bei 30 bis 35° aber, sowie aus absolutem Alkohol, als Anhydrid; schüttelt man siedenden Alkohol von 90 bis 92 Proc. mit überschüssigem gepulvertem Anhydrid, und filtrirt sofort, so krystallisirt beim Erkalten ebenfalls wieder das Anhydrid aus. Die kalte wässerige Lösung zeigt, sofort nach ihrer Herstellung, die Drehung $\alpha_D = +106°$.

β-Glykose scheidet sich beim Concentriren einer Lösung der α-Form als hygroskopische, amorphe, schwerlich ganz einheitliche Masse aus. In krystallisirtem und völlig reinem Zustande erhält man sie, wenn man die Lösung der α-Form auf dem siedenden Wasserbade unter stetem Umrühren bis zur Trockne verdampft, den bei 98° getrockneten, weissen, zerreiblichen, krystallinischen Rückstand in einem Theile kalten Wassers löst, und allmählich unter fortdauerndem Rühren viel eiskalten absoluten Alkohol zusetzt: ohne dass sich Syrup abscheidet, oder wieder

α-Glykose entsteht (was unvermeidlich ist, wenn man nicht, oder zu schwach rührt!), fallen nach 20 bis 30 Minuten mikroskopisch feine, wasserfreie Krystalle der β-Form aus, die man mit der Pumpe absaugt, und erst über Schwefelsäure und sodann bei 105° trocknet. Schmilzt man α-Glykose vorsichtig, rührt in die auf 100° abgekühlte Schmelze einige fertige Krystalle der β-Form ein, und erwärmt auf 95 bis 98°, so erhält man ebenfalls krystallisirte β-Glykose; ihre wässerige Lösung zeigt sofort das constante Drehungsvermögen $\alpha_D = +52{,}5^0$.

α-Glykose geht in wässeriger Lösung bei 0° allmählich (binnen 30 Stunden), bei 15° rascher (binnen sieben bis acht Stunden), bei 100° sehr rasch (binnen einigen Minuten), und auf Zusatz von etwas Alkali sofort in β-Glykose über; je concentrirter die reine wässerige Lösung ist, desto langsamer und unvollständiger erfolgt diese Umwandlung und desto langsamer verläuft auch der mit ihr verbundene Rückgang des Drehungsvermögens von $\alpha_D = +106^0$ auf $\alpha_D = +52{,}5^0$.

α-Glykose in alkoholischer Lösung unterliegt der nämlichen Umwandlung, und zwar desto langsamer, je alkoholreicher die Lösung ist, so dass z. B. bei 10 Proc. Alkoholgehalt die Verzögerung schon sehr merklich wird; für eine Lösung von 60 Proc. Alkoholgehalt erfordert die Umlagerung bei 15° einige Tage, und beim Aufkochen geht sie zwar rasch vor sich, aber auch nicht ganz vollständig, so dass Gemische der α- und β-Form verbleiben, die auch ein entsprechendes Drehungsvermögen zeigen, etwa $\alpha_D = +56^0$; für Lösungen von 90, 95 und 100° Alkoholgehalt findet man die Rotationen $\alpha_D = +58^0$, $+60{,}1$ und $+61{,}8^0$. Kocht man überschüssige wasserfreie α-Glykose einige Zeit mit Alkohol von 90 bis 92°, so erfolgt ebenfalls theilweise Umlagerung, es tritt jedesmal ein Gleichgewichtszustand ein, dem eine bestimmte Drehung entspricht, und es krystallisiren wechselnde Gemische der α- und β-Form, deren frisch dargestellte kalte wässerige Lösung anfangs die Rotationen $\alpha_D = +64$ bis $+102^0$ zeigen kann, die aber schliesslich in allen Fällen auf $\alpha_D = +52{,}5^0$ zurückgehen, da sich die α-Form gelöst stets in die β-Form verwandelt.

β-Glykose löst sich bei 19° schon in 0,5 Theilen Wasser, und aus dieser stark übersättigten Lösung beginnt bereits nach einer Stunde α-Glykose auszukrystallisiren; dies geschieht langsamer auch beim Verdunsten einer Lösung von β-Glykose, stets aber geht die Umlagerung erst im Augenblicke der Krystallisation vor sich, während die Mutterlauge bis zuletzt die

Rotation der β-Form beibehält. Beständig ist β-Glykose in Gegenwart von Wasser nur bei etwa 100°, und jede Abkühlung bedingt theilweise Entstehung von α-Glykose; diese erfolgt auch langsam in der Kälte, rascher beim Erwärmen, wenn β-Glykose einige Zeit mit einer zur Lösung unzureichenden Wassermenge in Berührung bleibt, doch wird in allen diesen Fällen, den jedesmaligen Verhältnissen entsprechend, stets ein bestimmter Gleichgewichtszustand erreicht.

In nicht übersättigter alkoholischer Lösung verhält sich β-Glykose ganz analog, und es krystallisirt allmählich eine gewisse Menge α-Glykose als Anhydrid aus; beim Schütteln mit kaltem Alkohol von 60 Proc. giebt β-Glykose eine übersättigte Lösung (in 1,5 Theilen Alkohol), und lagert sich so rasch in die viel schwerer lösliche α-Form um, dass schon nach wenigen Minuten Trübung, und nach einigen Stunden Krystallisation eintritt. In verdünnten alkoholischen Lösungen geht die β-Form theilweise in die α-Form über (langsam in der Kälte, rascher beim Erwärmen), und es steigt dann dementsprechend auch die Drehung, und zwar bis zu jenem Betrage, der einer direct dargestellten gleichprocentigen Lösung der α-Form entspricht.

γ-Glykose krystallisirt spontan bei mehrstündigem Erwärmen der Schmelzen von wasserfreier α-Glykose auf 105 bezw. 110°, und zwar binnen 12 Stunden fast vollständig (Tanret, J. ph. VI, 1, 147). Man erhält sie ferner, wenn man eine concentrirte Lösung der α-Form abdampft, wo möglich einige Krystalle der γ-Form einrührt, und den Rückstand in einem auf 110° erwärmten Trockenschranke unter öfterem Rühren sieben bis acht Stunden bis zum völligen Eintrocknen stehen lässt; die aus β- und γ-Glykose bestehende Masse löst man in einem Theile kalten Wassers, entfärbt mittelst Blutkohle, filtrirt sofort, setzt absoluten Alkohol zu, bis die Lösung 90 bis 95 Proc. Alkohol enthält, und rührt anhaltend und stark mit einem Glasstabe; binnen 15 Minuten fällt die in starkem Alkohol schwer lösliche γ-Glykose aus, und wird durch nochmalige analoge Behandlung gereinigt, und erst über Schwefelsäure, sodann bei 100° getrocknet. Sie zeigt in kalter wässeriger Lösung anfangs die Drehung $\alpha_D = +22{,}5^0$, löst sich bei 19° in 0,75 Theilen Wasser, und geht in wässeriger Lösung allmählich (bei Alkali-Zusatz sofort) in die β-Form über, wobei die Rotation auf $\alpha_D = +52{,}5^0$ steigt.

Die angegebenen, sehr verwickelten, und offenbar noch nicht nach allen Richtungen hin genügend aufgeklärten Umlagerungs-

Verhältnisse lassen es begreiflich erscheinen, dass viele ältere Angaben über physikalische Eigenschaften des Traubenzuckers erheblich aus einander gehen, offenbar weil sie nicht an einheitlichem Materiale festgestellt worden sind, denn bis zum Erscheinen von TANRET's Arbeiten war in reinem Zustande allein die α-Glykose (als Anhydrid und als Hydrat) bekannt.

Die wasserfreie Glykose, $C_6H_{12}O_6$, wie sie aus einer siedend gesättigten, absolut alkoholischen Lösung krystallisirt, bildet harte, zerbrechliche, nicht hygroskopische, sehr feine Nadeln vom Smp. 146 bis 147° (DUBRUNFAUT, C. r. 23, 42; FISCHER, B. 23, 799; WINTER, Z. 37, 796; HESSE, A. 277, 302); vorsichtig auf diese Temperatur erhitzt, ergiebt sie eine farblose, glasige Masse, die allmählich wieder vollkommen krystallinisch wird (TAMMANN, Z. Ph. 25, 478). Kocht man aber verdünnten Methylalkohol (specifisches Gewicht 0,825 bei 20°) 10 bis 15 Minuten lang mit einem Ueberschusse von Traubenzucker, filtrirt, und lässt die Lösung, die ganz klar sein muss, einige Wochen lang an einem kühlen Orte stehen, so scheidet sich wasserfreie Glykose in dicken, harten, vollkommen durchsichtigen Krusten ab, die aus tafelförmigen, spiegelnden Krystallen bestehen (SOXHLET, Z. 33, 340); durch das Sonnenlicht soll die Krystallisation befördert werden (SCHEIBLER, D. 169, 379; STOLLE, Z. 53, 330). Nach HESSE (A. 192, 196; B. 15, 2439), BEHR (B. 15, 1104), KRIEGER (Z. 45, 7), und F. LIPPMANN (Ö. 28, 251) kann Glykoseanhydrid auch aus reinen wässerigen Traubenzuckerlösungen erhalten werden, wenn man sie bis zu einem Wassergehalte von 12 bis 15 Proc. concentrirt, etwas krystallisirtes Anhydrid einrührt (0,00003 bis 0,00005 Proc. genügen schon), und bei 30 bis 35 oder 40°, nach BECKE (N. Z. 28, 270) unterhalb 50° C., allmählich (nach F. LIPPMANN zwei bis zehn Tage lang) krystallisiren lässt; es entstehen so weisse, harte Massen säulenförmiger Krystalle, die sich vom anhängenden Syrupe, besonders so lange er noch warm ist, leicht trennen lassen. Reine concentrirte Lösungen von gewöhnlichem Traubenzucker bedürfen nicht einmal des Zusatzes fertiger Anhydridkrystalle, vielmehr scheint bei höherer Temperatur die freiwillige Krystallisation des Anhydrides das normale Verhalten zu sein; demgemäss lassen sich auch solche, fabrikatorisch gewonnene Lösungen im Vacuum direct auf Korn verkochen, und zwar besteht dieses ausschliesslich aus Anhydrid (LIPPMANN, Chz. 12, 787). Die, von RETGERS (Z. Ph. 9, 267) gemachte Beobachtung, dass neutrale, rein wässerige Lösungen für fast alle Substanzen die wenigst günstigen Be-

dingungen der Krystallisation bieten, bestätigt sich auch bei der Glykose, indem SEYBERLICH und TRAMPEDACH, sowie WIECHMANN fanden, dass diese aus concentrirten Lösungen von schwach, aber ausgeprägt alkalischer oder saurer Reaction ganz besonders leicht und rasch, in glatten, kräftigen Säulen des Anhydrides anschiesst (N. Z. 17, 185; S. C. 28, 412); schmilzt man z. B. die feuchten Kuchen des, durch Verzuckerung von Stärke mit Salpetersäure im Grossen gewonnenen Rohproductes bei 80 bis 90° im Wasserbade, erhitzt die Lösung auf 115°, rührt einige Anhydridkrystalle ein, lässt binnen 48 Stunden allmählich auf 18 bis 20° abkühlen, und saugt die Mutterlauge sofort ab, so erhält man unmittelbar eine reichliche Ausbeute an derartig krystallisirtem Anhydride (SEYBERLICH, Z. 39, 84).

Löst man wasserfreien Traubenzucker in kaltem Wasser für sich völlig auf, und trocknet eine dünne Schicht der concentrirten Lösung, so erhält man wieder wasserfreie Krystalle (SOXHLET a. a. O.; STRAUSS, M. 10, 405); kocht man aber die Lösung vorher auf, so krystallisirt das Hydrat $C_6H_{12}O_6 + H_2O$, und dieses entsteht auch, wenn man wasserfreie Glykose mit 12 Proc. Wasser im Wasserbade erwärmt, krystallisiren lässt, und die Krystalle über Schwefelsäure trocknet, oder wenn man die, aus einer kalt bereiteten concentrirten Lösung des Anhydrides anschiessenden Krystalle mit der Mutterlauge längere Zeit in Berührung lässt (SEYBERLICH a. a. O.); in verdünnter wässeriger Lösung wird aber das Krystallwasser nur ganz allmählich aufgenommen (SCHMIDT, A. 119, 92). Reibt man hingegen reines Anhydrid mit nur zehn Procent Wasser zusammen, so erstarrt die Mischung schon binnen kurzer Zeit zu einer weissen, sehr harten und compacten, cementähnlichen Masse (KRIEGER, Z. 45, 10).

Die Krystalle des Glykose-Anhydrides gehören dem rhombischen Systeme an, sind hemiëdrisch, und zeigen das Axenverhältniss $a:b:c = 0{,}704:1:0{,}335$ (BECKE, Kryst. 20, 297); die Hemiëdrie ist, wie bei den Krystallen aller optisch-activen Stoffe, mit Enantiomorphie verbunden, d. h. es sind weder Symmetrie-Ebenen noch ein Symmetrie-Mittelpunkt vorhanden. Die von BECKE in früherer Zeit (Kryst. 5, 283) gemessenen, und als monoklin angesehenen Krystalle waren, wie er selbst später fand, und wie schon WULFF (Z. 38, 1089) richtig vermuthete, solche des Hydrates; sie sind monoklin, hemimorph, und haben das Axenverhältniss $a:b:c = 1{,}7350:1:1{;}9080$, $\beta = 97^\circ 59'$; stets ist nur die linke Seite der nach der b-Axe gestreckten Krystalle entwickelt, und

das linke freie Ende zeigt schwerere Löslichkeit (Becke, M. 10 231; Prendel, Kryst. 18, 449). Nach Brezina (J. pr. II, 21, 248) krystallisirt jedoch das Hydrat durchweg in Zwillingen des triklinen Systemes, und zwar ist $a:b:c = 1,734:1:1,922$, $\alpha = 91^\circ 32'$, $\beta = 98^\circ 10'$, $\gamma = 90^\circ 3'$, $A = 88^\circ 25'$, $B = 81^\circ 48'$, $C = 89^\circ 43'$; nach Wulff sind die isolirten Krystalle hemimorph, mit häufiger Zwillingsbildung, und fünfeckig, während die einseitig aufgewachsenen, Brezina's Beobachtungen gemäss, als sechseckige Platten erscheinen; da zwei Axenwinkel nahezu 90° betragen, so können die Krystalle, namentlich unvollkommen spiegelnde, leicht für monoklin angesehen werden.

Das Hydrat $C_6H_{12}O_6 + H_2O$, das Ter-Meulen (Chz. 27, 431) für ein einfaches gewöhnliches Hydrat, Strauss (M. 10, 405) für den siebenatomigen Alkohol $C_6H_{14}O_7$, und Trey (Z. Ph. 18, 193 und 22, 424) nach allen seinen Eigenschaften (s. unten) jedenfalls für ein eigenes, abweichend vom Anhydride constituirtes Individuum erklärt, bildet blumenkohlähnliche Warzen, oder, aus Alkohol krystallisirt, glänzende sechsseitige Tafeln, die durchsichtig und doppeltbrechend sind (Biot, C. r. 23, 909); wird jedoch reine concentrirte Glykoselösung, die bei 90° C. etwa 44° Bé. zeigt, auf 35 bis 50° C. langsam abgekühlt, und bei dieser Temperatur, am besten in einem Wasserbade, bis zum völligen Erstarren so constant wie möglich erhalten, so entstehen grosse durchsichtige, säulenförmige Krystalle (Soxhlet, N. Z. 8, 166). In Gestalt solcher lässt sich das Hydrat, durch Einrühren einer kleinen Menge Hydrat-Ansatzkrystalle in concentrirte Glykoselösung, auch im Grossen gewinnen, wobei aber die Krystallisation stets langsamer und schwieriger verläuft als die des Anhydrides (F. Lippmann a. a. O.). An einer aus den Tropen zurückgekommenen Ladung Stärkezucker haben Halse und Steiner (N. 1877, 172) grosse Krystalle beobachtet, die theils dünne, harte, brüchige Rosetten, theils dichte, sehr harte, durchsichtige Krusten bildeten, und über deren Entstehung nichts Näheres bekannt ist. Der Schmelzpunkt liegt nach Hesse (A. 192, 169) bei 80 bis 84°, nach Schunck und Marchlewski (B. 26, 942), sowie nach Andrlik (Z. B. 20, 84) bei 83°, nach Schmidt (A. 119, 92), Lippmann (B. 12, 1648) und Trey (Z. Ph. 18, 193) bei 86°, nach Hermann und Tollens bei 90° (Z. 35, 483), nach Halse und Steiner bei 85 bis 90°, und nach Le Goff nahe bei 100° (C. r. 127, 817). Diese Differenzen sind nach Lobry de Bruyn (B. 28, 3082) dahin zu erklären, dass ein eigentlicher Schmelzpunkt gar nicht vorhanden ist, sondern

nur ein Uebergangspunkt zwischen Hydrat, Anhydrid und Lösung; je langsamer man erhitzt, desto allmählicher findet die Entwässerung statt, und desto höher findet man den Schmelzpunkt, und ebenso steigt dieser auf 100° und darüber, wenn man im zugeschmolzenen Röhrchen erwärmt.

Beim Stehen des Hydrates über concentrirter Schwefelsäure entweicht das Krystallwasser im diffusen Lichte selbst nach Monaten nicht, wohl aber im directen Sonnenscheine (TOLLENS, B. 9, 1531); beim allmählichen Erhitzen wird es schon unter 100° vollständig abgegeben, und man erhält eine weisse, weiche hygroskopische Masse; dieselbe, jedoch fest und trocken, entsteht auch, wenn man kleine Mengen des Hydrates bei 50 bis 60° in einem warmen Luftstrome trocknet, und erst nach dem Entweichen des Krystallwassers auf 100° erwärmt.

Für die specifische Cohäsion der schmelzenden Glykose fand QUINCKE (P. 131, 623) die Coëfficienten $a^2 = 9$ qmm, und $a = 3$ mm; über die Viscosität unterkühlter geschmolzener Glykose machte TAMMANN einige Angaben (Z. Ph. 28, 17).

Schmilzt man Gemische von Traubenzucker und Natriumsulfat, und bezeichnet man mit M die Moleculargrösse der Glykose (= 180), mit F und G die g Glykose und Natriumsulfat, und mit D die Depression des Schmelzpunktes des reinen Sulfates, so gilt nach LÖWENHERZ (Z. Ph. 18, 74) die Beziehung $\frac{M.G.D}{100\,F} = Const$; für $G = 41{,}56$, $41{,}50$, $41{,}21$, $F = 0{,}9110$, $1{,}4180$, $1{,}9000$, $D = 0{,}406$, $0{,}643$, $0{,}834$, ergiebt sich z. B. $Const = 33{,}3$, $33{,}4$, $33{,}6$, übereinstimmend mit theoretisch ableitbaren Werthen.

Der Traubenzucker schmeckt süss, mit mehligem Beigeschmacke, versüsst jedoch kaum halb so stark, wie ein gleiches Gewicht Rohrzucker; nach SOXHLET (C. 84, 409) sind 100 Theile 43 Theilen Rohrzucker gleichwerthig, nach KRIEGER (Z. 45, 12) 45 Theilen, nach BEHR (B. 15, 1106) 60 Theilen, nach HERZFELD (D. Z. 12, 579) etwa 65 Theilen.

Ein anderes Hydrat, $2(C_6H_{12}O_6) + H_2O$, soll der sogenannte hart krystallisirte Traubenzucker sein; ANTHON (D. 168, 456) beschreibt ihn als eine sehr harte, rein weisse, körnige Masse, während MATEGCZEK (Z. 25, 873) ihn an der Luft zerfliesslich fand. HESSE (A. 192, 169) bezweifelt überhaupt die Existenz dieses Körpers, und hält ihn für ein Gemisch des Hydrates $C_6H_{12}O_6 + H_2O$ und des Anhydrides $C_6H_{12}O_6$, wie sich ein solches aus sehr concentrirtem Syrup öfters ausscheidet.

Specifisches Gewicht. Das specifische Gewicht der wasserfreien Glykose ist nach GUÉRIN-VARRY 1,3861, nach HEINTZ 1,386, nach PIONCHON (C. r. 124, 1523) 1,538, nach BÖDECKER 1,5384, nach SCHOORL (R. 22, 31) 1,544; das des Hydrates, nach BÖDECKER, 1,5714. Das specifische Gewicht der gesättigten wässerigen Lösung ist nach POHL bei 15° 1,221, nach ANTHON bei derselben Temperatur 1,206. GRAHAM, HOFMANN und REDWOOD (S. 5, 229) fanden bei 17,5°:

Procente Traubenzucker . .	5	10	15	20
Specifisches Gewicht	1,01949	1,04013	1,06101	1,08245.

POHL stellt folgende Zahlen auf:

Procente $C_6H_{12}O_6$	2	5	7	10	12
Specifisches Gewicht . .	1,0072	1,0200	1,0275	1,0406	1,0480
Procente $C_6H_{12}O_6$	15	17	20	21	25
Specifisches Gewicht . .	1,0616	1,0693	1,0831	1,0909	1,1021

SALOMON (B. 14, 2711) giebt nachstehende Tabelle an, die bei 17,5° bestimmten, auf Wasser von 17,5° bezogenen specifischen Gewichte der Lösungen von 1 bis 60 g chemisch reiner wasserfreier Glykose zu 100 ccm Wasser enthaltend:

1	1,00375	21	1,0800	41	1,1530
2	1,0075	22	1,0838	42	1,1568
3	1,0115	23	1,0876	43	1,1605
4	1,0153	24	1,0910	44	1,1643
5	1,0192	25	1,0946	45	1,1680
6	1,0230	26	1,0985	46	1,1716
7	1,0267	27	1,1020	47	1,1753
8	1,0305	28	1,1058	48	1,1790
9	1,0342	29	1,1095	49	1,1825
10	1,0381	30	1,1130	50	1,1863
11	1.0420	31	1,1170	51	1.1900
12	1,0457	32	1,1205	52	1,1935
13	1,0495	33	1,1240	53	1,1968
14	1,0533	34	1,1275	54	1,2005
15	1,0571	35	1,1310	55	1,2040
16	1,0610	36	1,1348	56	1,2075
17	1,0649	37	1,1383	57	1,2100
18	1,0687	38	1,1420	58	1,2148
19	1,0725	39	1,1456	59	1,2183
20	1,0762	40	1,1494	60	1,2218

Bei allen diesen Angaben hat man in Betracht zu ziehen, dass die Art und Einheitlichkeit der in Lösung befindlichen Glykose-Modification ungewiss ist, sowie dass nach TREY (Z. Ph. 18, 193) Lösungen des Anhydrides nach 24 Stunden nicht das

höhere specifische Gewicht der entsprechenden Hydratlösungen zeigen: für eine wässerige Lösung von 4,95 g Hydrat (4,5 g Anhydrid enthaltend) zu 25 ccm wurden z. B. bei 20° nach 15 Min. bezw. 24 Stunden die Werthe 1,0689 bezw. 1,0693 gefunden, für die aus 4,5 g Anhydrid bereitete aber 1,0657 bezw. 1,0656. Untersuchungen von STOLLE (Z. 51, 335) ergaben gleichfalls Veränderlichkeiten der Concentration *c* und des specifischen Gewichtes $sp\ \frac{17,5}{4}$ von Anhydrid-Lösungen, jedoch zeigten die Werthe durchgehends, und besonders bei höheren Concentrationen, Zunahmen, die STOLLE durch Hydratbildung zu erklären geneigt ist; es betrugen z. B.

c nach 10 Minuten	*c* nach 24 Stunden	$sp\ \frac{17,5}{4}$ nach 10 Minuten	$sp\ \frac{17,5}{4}$ nach 24 Stunden
0,9967	0,9967	1,00215	1,00215
2,0013	2,0013	1,00624	1,00626
4,0021	4,0022	1,01383	1,01386
8,0058	8,0059	1,02879	1,02881
12,0252	12,0257	1,04413	1,04417
15,9976	15,9990	1,05882	1,05891
19,9896	19,9915	1,07384	1,07394
25,0168	25,0193	1,09259	1,09270

Worauf die Differenzen der Beobachtungen von TREY und STOLLE zurückzuführen, und wie die beobachteten Erscheinungen zu erklären sind, lässt sich auf Grund des vorliegenden Materiales nicht beurtheilen.

Zur Berechnung der gelösten wasserfreien Substanz aus dem specifischen Gewichte der wässerigen Lösungen haben BROWN und MORRIS Coëfficienten angegeben, die mit der Höhe der specifischen Gewichte variiren (C. 97, 584 und 793); ihre Zuverlässigkeit wird aber von anderen Forschern bezweifelt.

Löslichkeit und Natur der Lösung. In Wasser ist die Glykose sehr leicht löslich; nach ANTHON nehmen 100 Theile Wasser bei 15° auf: 81,68 $C_6H_{12}O_6$; 89,36 $(C_6H_{12}O_6)_2 + H_2O$; 97,85 $C_6H_{12}O_6 + H_2O$; diese Lösungen sind weniger zähflüssig als gleichprocentige Rohrzuckerlösungen, und sind nicht fadenziehend. In Alkohol ist die Löslichkeit desto grösser, je verdünnter und heisser er ist; bei 17,5° lösen sich nach ANTHON in 100 Theilen Alkohol vom specifischen Gewichte 0,837, 0,880,

0,910 und 0,590 je 1,95, 8,10, 16,01 und 32,50 Theile wasserfreier Glykose; bei Siedehitze jedoch lösen 100 Theile Alkohol 136,6 Theile des Anhydrides. TREY fand, dass je 100 ccm absoluter Alkohol bei 17,5° bezw. bei Siedetemperatur 0,25 bezw. 1,42 g Anhydrid aufnehmen, absoluter Methylalkohol 1,25 bezw. 3,19 g, und siedender Isobutylalkohol 0,23 g (Z. Ph. 18, 193); nach SKRAUP und KREMANN (M. 22, 1400) wird die Löslichkeit schon durch Anwesenheit ganz geringer Mengen Wasser in bedeutendem Grade erhöht, besonders die in absolutem Methylalkohol, so dass z. B. eine Lösung von 3 g Substanz in 3 ccm 50 procentigen Alkohols zwar mit 15 ccm absolutem Alkohol eine Fällung giebt, nicht aber mit einem Ueberschusse absoluten Methylalkohols. Nach TREY (Z. Ph. 22, 458) enthalten 100 g der gesättigten Lösung in absolutem Aceton bei 20° im Mittel 0,0399, bei Siedetemperatur 0,0535 g Anhydrid, während nach BECKMANN 10 g siedendes Aceton 4,94 g Traubenzucker lösen sollen (F. 35, 263); da auch nach PRIBRAM (M. 9, 402) die Löslichkeit in reinem Aceton sehr gering ist, war bei BECKMANN's Versuchen wohl entweder das Aceton oder der Zucker etwas wasserhaltig. In Aether ist die Glykose unlöslich, im trockenen Essigester fast unlöslich, in mit Wasser gesättigtem nach TANRET (Bl. III, 27, 392) etwas löslich (in 100 g 0,075 g), in absolut-alkoholischer Harnstofflösung ziemlich löslich (SCHOORL, R. 22, 31), in heissem Glycerin, alkoholischem und methylalkoholischem Ammoniak, und in Anilin leicht löslich. In absolutem Eisessig löst sich Traubenzucker bei 50 bis 60° nur wenig (TOLLENS und MAYER, B. 21, 1567), leicht aber bei höherer Temperatur (SCHIFF, A. 244, 19); doch fällt beim Erkalten der grösste Theil wieder aus. Essigsäure von 97 bis 98 Proc. löst auch in der Kälte viel Glykose und bildet eine syrupdicke Flüssigkeit, die beim Erwärmen Acetylderivate entstehen lässt.

Was die einzelnen Modificationen der Glykose betrifft, so ist schon oben angegeben worden, dass die β-Form bei 19° bereits mit 0,5 Theilen Wasser eine stark übersättigte Lösung erzeugt, und dass eine ebensolche auch beim Schütteln mit kaltem 60 procentigem Alkohol entsteht. Bei 19° löst sich ein Theil β-Glykose in 4,5, 24,62 und 140 Theilen Alkohol von 60, 90, 95, 99,4 Proc., und bei Siedetemperatur in 3,5, 7 und 30 Theilen Alkohol von 90, 95 und 99,4 Proc. (TANRET, C. r. 120, 1060); die Löslichkeit in kaltem 60 procentigem Alkohol ist grösser als die der α-Form. Die γ-Glykose löst sich bei 19° in 0,75 Theilen

Wasser, und ist in starkem Alkohol bedeutend schwieriger löslich als β-Glykose.

Wässerige Traubenzucker-Lösung erweist sich als völlig neutral, und reagirt demgemäss auch gegen die Indicatoren Phenolphtaleïn, Helianthin, Poirrierblau, u. dgl. (ASTRUC und MURCO, C. r. 131, 943). Aus Versuchen von MADSEN (Z. Ph. 36, 290) und KULLGREN (Z. Ph. 37, 613), auf die an dieser Stelle noch nicht eingegangen werden kann, und deren Deutung (namentlich betreff der Geschwindigkeits-Verringerung bei der Essigester-Verseifung durch Natronlauge in Gegenwart von Zuckerarten) noch unsicher ist, haben die genannten Forscher, sowie EULER (Z. Ph. 32, 348; B. 33, 3202) und COHEN (Z. Ph. 35, 673; 37, 69), allerdings gefolgert, dass u. a. auch der Traubenzucker von schwach saurer Natur, und daher in Lösung schwach dissociirt sei; nach COHEN berechnet sich die Dissociationsconstante, bei 25° und für $^1/_6$- bis $^1/_{80}$-normale Lösungen, zu $k = 5{,}9 \times 10^{-13}$, und nach OSAKA (Z. Ph. 35, 661) gestattet diese Anschauungsweise auch eine theoretische Ableitung der Veränderungen der elektrischen Leitfähigkeiten von Natron- und Ammoniak-Lösungen bei Traubenzucker-Zusatz (s. unten). Dem Nachweise durch die Leitfähigkeits-Bestimmung soll sich die Dissociation der Glykose durch ihren geringen Betrag entziehen; aber auch auf kryoskopischem Wege (s. unten) vermochte LOOMIS (Z. Ph. 37, 425) keinerlei Anhaltspunkt für ihr Statthaben zu ermitteln.

Zähigkeit und innere Reibung. Die relative innere Reibung einer wässerigen, ein Volumprocent Traubenzucker enthaltenden Lösung prüfte ARRHENIUS, und fand sie bei 0° C. 1,044, bei 24,7° C. 1,040, demnach grösser als die des reinen Wassers (Z. Ph. 1,285).

Aus der Formel für die innere Reibung $\eta = \frac{s \cdot t}{S \cdot T}$, in der s und S die specifischen Gewichte der Lösung und des Wassers bedeuten, und t und T die Ausflusszeiten von Lösung und Wasser (in Secunden ausgedrückt), berechnet sich nach TREY (Z. Ph. 22, 461): für eine Lösung von 18 g Glykoseanhydrid zu 100 ccm in Wasser, bei $s = 1{,}0657$, nach 15 bezw. 1440 Minuten, $t = 153{,}5$ bezw. 154,3, $\eta = 1{,}6441$ bezw. 1,6526; für eine Lösung von 19,8 g Hydrat zu 100 ccm in Wasser, bei $s = 1{,}0691$, nach 15 bezw. 1440 Minuten, $t = 159{,}7$ bezw. 159,9, $\eta = 1{,}7159$ bezw. 1,7181; für eine Lösung von 0,9240 Anhydrid zu 100 ccm in absolutem Methylalkohol, bei $s = 0{,}8107$, $t = 88{,}1$, $\eta = 0{,}7178$; für eine

Lösung von 1,125 g Hydrat zu 100 ccm in absolutem Methylalkohol $t = 88{,}7$, $\eta = 0{,}7231$. Lösungen von Glykose in Aceton zeigen nach PRIBRAM eine grössere innere Reibung als wässerige (M. 9, 395).

Diffusion, Osmose, Dialyse. Untersuchungen über die freie Diffusion und die Dialyse des Traubenzuckers, im Vergleiche zu jener vieler anderer organischer und anorganischer Stoffe, stellte HEDIN an (Pf. 78, 205), doch lassen sich aus ihnen allgemein gültige Zahlen nicht ableiten.

Zuverlässige directe Bestimmungen des osmotischen Druckes liegen ebenfalls noch kaum vor, und bieten bedeutende Schwierigkeiten (s. bei Rohrzucker); mittelst der Ferrocyankupfer-Membran erhielt NACCARI für Lösungen von 1,4 Proc. Glykosegehalt genau die theoretisch zu erwartenden Werthe (Z. Ph. 27, 522).

In Lösungen von Glykose und Harnstoff ist der osmotische Gesammtdruck gleich der Summe der osmotischen Drucke der Einzelstoffe (WILDERMANN, Z. Ph. 25, 711).

Dialytische Versuche an den Zellhäuten einiger Meeresalgen stellte NATHANSOHN an (Bot. 19, 509).

Dampfdruck. Bestimmungen des Dampfdruckes von Glykose-Lösungen, auch von stark verdünnten, versuchte DIETERICI (P. II, 62, 616; 67, 859), doch gelten seine Resultate für unzureichend (s. bei Rohrzucker).

Gefrierpunkts-Erniedrigung. Die, durch Auflösen von Glykose in Wasser bewirkte Gefrierpunkts-Erniedrigung bestimmte zuerst ARRHENIUS (Z. Ph. 2, 491):

Gramm in 100 ccm	Gramm-Molecüle im Liter	Gefrier-punkt	Molecular-Erniedrigung
1,211	0,0673	0,132	1,96
3,028	0,1680	0,340	2,02
7,570	0,4210	0,845	2,01
12,620	0,7010	1,460	2,08

Diese Zahlen, sowie die zum Theil noch höheren, und die VAN 'T HOFF'sche Constante 1,86 weit übertreffenden Befunde von JONES (Z. Ph. 12, 641) sind jedoch, wie schon PICKERING (N. 69, 81) und LOOMIS (P. II, 51, 500) vermutheten, mit bedeutenden Fehlern behaftet; NERNST und ABEGG (Z. Ph. 15, 681), sowie WILDERMANN (Z. Ph. 15, 337) zeigten nämlich, dass eine ganze Anzahl physikalischer Umstände, z. B. die Höhe der Aussen-

temperatur, bei derlei Bestimmungen leicht sehr erhebliche Differenzen verursachen, die anfänglich noch unbekannt waren oder unbeachtet blieben. Corrigirt man diese Fehler, oder vermeidet man sie durch Anwendung entsprechend ausgebildeter Methoden und Apparate, und drückt man die Concentrationen der Lösungen in Molen für je einen Liter Lösungsmittel (und nicht für je einen Liter Lösung) aus, so führt die graphische Durcharbeitung der Versuchsergebnisse, wie beim Rohrzucker (s. diesen) so auch beim Traubenzucker, zu dem normalen, mit der Theorie übereinstimmenden constanten Werthe 1,86 für die moleculare Depression (Abegg, Z. Ph. 20, 207; Wildermann, Z. Ph. 19, 93 und 25, 701; Loomis, Z. Ph. 32, 300 und 606); beim Traubenzucker kann man daher die Gefrierpunktserniedrigung Δ stets gemäss der Formel $\frac{\Delta}{m'} = 1,86$ berechnen, in der m' die Molen Substanz auf einen Liter Lösungsmittel bedeutet; vorausgesetzt ist hierbei, dass die Lösungen jenen Verdünnungsgrad nicht wesentlich überschreiten, für den die einschlägigen theoretischen Gesetze (s. bei Rohrzucker) abgeleitet wurden. Für sehr verdünnte Lösungen, mit 0,007603 bis 0,015064 Molen im Liter Lösung nach Wildermann (Z. Ph. 25, 701), und mit $m' = 0,0098$ nach Loomis (Z. Ph. 32, 597), ergeben sich Werthe, die 1,86 nicht überschreiten, sondern eher ein wenig dahinter zurückbleiben, und auch in sog. äusserster Verdünnung, und bei Bestimmung durch Interpolation über $m = 0,01$ hinaus, findet man die Constante zu 1,85 bis 1,86, ohne Anzeichen der geringsten Dissociation (Loomis, Z. Ph. 37, 425).

Für concentrirte Lösungen ermittelte Abegg (Z. Ph. 15, 222) nachstehende Zahlen (m' bedeutet die Anzahl Mole auf 1000 g Lösungsmittel, m die Anzahl Mole auf 1 Liter Lösung, und t die Gefrierpunkts-Erniedrigung):

m'	m	t
0,270	0,262	0,498
0,558	0,525	1,040
0,762	0,700	1,435
1,194	1,049	2,305
1,667	1,399	3,250
2,770	2,100	5,605
4,100	2,782	8,710

Rothe (Z. Ph. 43, 552) fand folgende Werthe:

Procentgehalt	Normalität nach RAOULT	Corrigirte Gefrierpunkts-Depression	Moleculare Depression
0,839	0,0470	0,0870	1,850 ± 0,010°
1,254	0,0705	0,1313	1,860 ± 0,010°
1,769	0,1000	0,1863	1,863 ± 0,005°
2,333	0,1326	0,2475	1,867 ± 0,002°
4,000	0,2314	0,4337	1,875 ± 0,002°
6,839	0,4076	0,7719	1,894 ± 0,003°
9,866	0,6077	1,1573	1,905 ± 0,002°
14,190	0,9178	1,7542	1,911 ± 0,004°
16,560	1,1020	2,1174	1,921 ± 0,004°

Die Ermittelungen erweisen sich erst nach drei bis vier Tagen als constant, während sie anfangs häufig zu gering ausfallen, z. B. statt 1,905 nur 1,859°, statt 1,911 nur 1,861° ergeben; die constanten Endwerthe, namentlich der concentrirten Lösungen, sind höher als die theoretisch zu erwartenden. Bestimmte Ursachen hierfür lassen sich vorerst nicht angeben; denkbar scheint: eine verschiedene Moleculargrösse der TANRET'schen Glykoseformen (entgegen TANRET); eine Wechselwirkung der gelösten Molecüle gemäss der Theorie von JAHN (Z. Ph. 41, 276), wobei jedoch der Coëfficient φ höcht variabel mit der Temperatur sein müsste, etwa entsprechend der Gleichung $\varphi_{00} \times 10^{-6} = -295 - 25t^0$; eine theilweise constante Hydratation, die aber, auch bei Anlagerung von 1 Mol. Wasser, immmer noch eine unerklärte Differenz $\varphi_{00} = 120 \times 10^{-6}$ zurückliesse.

In ähnlicher Weise wie der Gefrierpunkt des Wassers sinkt nach COPPET (A. ch. VII, 3, 268) auch die Temperatur seines Dichte-Maximums (3,982°), sobald man Glykose in ihm auflöst. Kommen z. B. auf 1000 g Wasser 0,1046, 0,1059 und 0,2000 Mole Traubenzucker, so fällt diese Temperatur auf 2,912, 2,934 und 1,975°, und es beträgt die moleculare Erniedrigung 10,3, 9,9 und 10,04°; die Höhe derartiger Beträge ist jedoch nicht nur von den Moleculargewichten der gelösten Substanzen abhängig, sondern auch von deren Constitution, von der Zahl der Hydroxylgruppen, von der Neigung zur Association, und dergl. mehr (MÜLLER, Z. Ph. 43, 109).

Eine Erscheinung analoger Art ist vermuthlich auch die Erniedrigung bezw. Erhöhung des Erstarrungspunktes gelatinöser Flüssigkeiten durch Zusatz von Traubenzucker (PAULI und RONA).

Elektrisches Leitungsvermögen. Reiner Traubenzucker, in reinem Wasser gelöst, leitet den elektrischen Strom nicht (Fermi, Chz. 15, R. 286; Arrhenius, Z. Ph. 9, 487).

Für Lösungen, die neben Traubenzucker noch Säuren, Alkalien oder Neutralsalze enthalten, bestimmte Trey (Z. Ph. 22, 426) die specifische elektrische Leitfähigkeit L, ausgedrückt in Siemens-Quecksilber-Einheiten $\times$ 1000. In folgender Tabelle giebt die erste Spalte die in 100 ccm wässeriger Lösung enthaltenen Mengen Glykose und Zusätze an, die zweite die 15 Minuten und 24 Stunden nach der Herstellung der Lösung gemessene Leitfähigkeit L, und die dritte L für den zu 100 ccm gelösten nämlichen Zusatz allein.

2,25 g Glykose-Anhydrid	0,0725	0,0727	—
„ „ + 0,1822 g HCl	17,6492	17,6039	18,7270
„ „ + 0,2451 g H_2SO_4	6,5564	6,4691	6,8859
„ „ + 0,2925 g $NaCl$	4,9427	4,9543	5,1897
„ „ + 0,3550 g Na_2SO_4	4,3351	4,3545	4,5419
„ „ + 0,4100 g Natrium-Acetat	3,3023	3,3132	3,4383
„ „ + 0,5056 g KNO_3	5,5513	5,5640	5,8780
„ „ + 0,8301 g KJ	6,0062	6,0309	6,2703
„ „ + 0,2675 g NH_4Cl	5,9780	6,0006	6,1977
„ „ + 0,3800 g Ammoniumsulfocyanid	5,4716	5,4952	5,7149
„ „ + 0,5200 g $BaCl_2$	4,8962	4,9295	5,1463
„ „ + 0,2383 g $MgCl_2$	4,8517	4,6000	4,7739
„ „ + 0,3005 g $MgSO_4$	2,9872	2,9918	3,1115
„ „ + 0,2227 g $AlCl_3$	4,3760	4,4024	4,5853
„ „ + 0,8110 g Blei-Acetat	1,4266	1,4275	1,5058
„ „ + 0,6775 g $HgCl_2$	0,0952	0,1047	0,0683
„ „ + 0,9150 g CdJ_2	2,1833	2,1960	2,2818
„ „ + 0,2000 g $NaOH$	4,1110	3,9894 [1]	10,1833
„ „ + 0,0850 g NH_3	0,5236	0,5240	0,4931
„ „ + 0,2650 g Na_2CO_3	3,7989	3,8027	4,2675
„ „ + 0,2100 g $NaHCO_3$	1,8094	1,8707	1,9659
„ „ + 0,3256 g KCN	5,7055	3,9838 [2]	6,2485
2,475 g Glykose-hydrat + 0,2000 g $NaOH$	4,1186	3,5943 [3]	10,1833

Für Lösungen in absolutem Methylalkohol fand Trey, bei Anwendung von je 100 ccm Lösung (Z. Ph. 22, 454):

[1]) Nach 156 Stunden: 3,5227. — [2]) Gemessen nach 96 Stunden. Nach 65 Minuten: 5,4481. — [3]) Gemessen nach 264 Stunden.

0,9240 g Glykose-Anhydrid	0,1084	0,1091	—
„ „ + 0,0729 g HCl . .	0,9023	0,9326	0,9616
1,0164 g Glykosehydrat	0,1093	0,1132	—
„ „ + 0,0729 g HCl . .	0,9180	0,9188	0,9610

Dergleichen für Lösungen in 50procentigem Methylalkohol:

0,9240 g Glykose-Anhydrid + 0,0729 g HCl . .	1,7604	1,7652	1,7840
1,0164 g Glykosehydrat + 0,0729 g HCl . .	1,7585	1,7632	1,7840

Angestellt sind die Beobachtungen in den sechs letzten Fällen nach je 40 und 11520, 30 und 28800, 40 und 12960, 40 und 7200, 60 und 7200, 40 und 7200 Minuten.

Aus diesen Zahlen (die übrigens mit gewissen Versuchsfehlern behaftet sind, da auch schon die wässerigen Glykoselösungen, sowie der Methylalkohol für sich, ein geringes Leitungsvermögen zeigten, letzterer $L = 0,1026$) geht hervor, dass die Leitfähigkeit der zugesetzten Substanzen in allen Fällen herabgesetzt wird; nur beim Quecksilberchlorid scheint, falls es sich nicht um einen Versuchsfehler handelt, eine Ausnahme vorzuliegen; in quantitativer Hinsicht kommen offenbar sehr verwickelte Verhältnisse in Frage, so dass sich Schlüsse allgemeiner Art nicht wohl ziehen lassen, doch glaubt, wie bereits erwähnt, OSAKA (Z. Ph. 35, 661), die Beeinflussung der Leitfähigkeiten des Natrons und Ammoniaks mit Hülfe der Hypothese einer Dissociation des Traubenzuckers deuten zu können. Eine Veränderung der Leitfähigkeiten innerhalb der angeführten Zeiträume findet nicht statt, mindestens überschreiten die Differenzen nicht die, durch eine geringe Zunahme der Concentration binnen einigen Tagen gerechtfertigte Grenze; Hydrat und Anhydrid verhalten sich nicht durchweg gleich, sondern lassen auch hier gewisse, bisher unerklärte Verschiedenheiten hervortreten.

Löslichkeiten von Salzen und anderen Stoffen. Die Löslichkeit des Acetons untersuchten KRUG und ELROY (C. 92b, 158); 100 g Traubenzuckerlösung von 10, 20, 30, 40, 50 Proc. nahmen bei 15° C. 736,75, 255,28, 157,54, 86,95, 36,16 g Aceton auf, bei 25° C. 747,86, 247,71, 149,73, 79,57, 33,02 g, bei 35° C. 761,54, 240,80, 142,53, 74,03, 31,18 g.

Zahlreiche Salze, z. B. Calcium-Carbonat und -Sulfat, phosphorsaures, oxalsaures und salpetersaures Calcium und Baryum, und andere mehr, lösen sich in Glykoselösung erheblich leichter als in Wasser, scheiden sich jedoch bei steigender Concentration

zum grössten Theile wieder aus; genauere Zahlenangaben hierüber liegen indess nicht vor.

Nach KIPPING und POPE (C. 96b, 4; 99, 173. N. 75, 45) beeinflusst Traubenzucker, als optisch-activer und asymmetrisch constituirter Bestandtheil einer Lösung, die Ausscheidung anderer ebenso beschaffener Substanzen; während sich z. B. aus Lösungen von Natriumchlorat und inactivem Natrium-Ammonium-Tartrat in Wasser stets wieder die inactiven Stoffe abscheiden, krystallisiren aus Glykose-Lösung vorherrschend das l-Natriumchlorat und das d-Natrium-Ammonium-Tartrat. Mit i-Mandelsäure gelingt jedoch der Versuch nicht.

Calorische Eigenschaften. Dass beim Lösen von Glykose in Wasser, je nach der Concentration, die Temperatur um 4 bis 6°, beim Lösen in Alkohol um 4 bis 5° sinkt, hatte schon DUBRUNFAUT beobachtet; übergiesst man z. B. 12 g krystallisirte Glykose mit 10 ccm Wasser von 22,4°, so fällt die Temperatur beim Umschütteln sofort auf 16,4°, also um volle 6° (HAMMERSCHMIDT, Z. 40, 945). Die Lösungswärme bestimmte jedoch erst BERTHELOT (C. r. 99, 1097), und fand für das Anhydrid —2,25, für das Hydrat —3,93 Cal.; nach BROWN und PICKERING beträgt sie für 1 g-Mol. Hydrat —4,746 Cal., und für 1 g Hydrat —23,97 cal. Die Lösungswärmen der TANRET'schen α-, β- und γ-Glykose sind nach späteren Messungen BERTHELOT's (C. r. 120, 1019) —2,15, —0,96 und —1,42 Cal.; durch Einwirkung von Natron ($\frac{5}{2}$ Mol.) auf diese drei Lösungen werden +3,60, +3,96 und +3,75 Cal. frei, woraus sich die vereinigte Wärmetönung beider Vorgänge auf +1,45, +3,00 und +2,33 Cal., und hiernach die Wärmetönung beim Uebergange der α- in die β-Form auf —1,55, und beim Uebergange der γ- in die β-Form auf —0,67 Cal. berechnet. Diese Zahlen gelten für den festen, wasserfreien Zustand, denn für den gelösten liegen die Werthe nach BERTHELOT innerhalb der Fehlergrenzen; BROWN und PICKERING, die sie zu messen versuchten, fanden, für die Umwandlung der in Wasser gelösten anhydrischen α- in die β-Form, für 1 g-Mol. +106 cal., und für 1 g +0,588 cal. (S. 71, 756).

Der Uebergang des Anhydrides in das Hydrat entwickelt nach BERTHELOT +2,84 Cal. (C. r. 120, 1019).

Die Verdünnungswärmen verdünnter Glykoselösungen sind bei gewöhnlicher Temperatur durchweg positiv, nehmen aber mit steigender Temperatur rasch ab, und werden bei 50° schon negativ; bezeichnet man mit n die Mole Glykose auf 1000 g

Lösungsmittel, so ergeben sich bei 25°, für Verdünnungen von $n_1 = 1,77$ bezw. 3,12 auf $n_2 = 0,2$ bezw. 0,353, die Verdünnungswärmen zu + 147 bezw. 184 Cal. Es stimmt dies in befriedigender Weise mit der theoretischen Berechnung überein, die man auf Grund des Zusammenhanges zwischen Verdünnungswärme, Gefrierpunkts-Depression, und Siedepunkts-Erhöhung vornehmen kann (s. bei Rohrzucker); für den charakteristischen Ausdruck $ln \frac{P_0}{P}$ in der Formel KIRCHHOFF's (P. 103, 177) ergiebt sich hierbei aus den ABEGG'schen Gefrierpunkts-Depressionen der Werth 0,01903 n, gegen 0,02010 n aus den Siedepunkts-Erhöhungen $d\,T$, die nach JÜTTNER (Z. Ph. 38, 108) uncorrigirt betragen:

n	$d\,T$	n	$d\,T$
0,230	0,122	1,135	0,594
0,283	0,156	1,156	0,622
0,287	0,150	1,368	0,769
0,511	0,271	1,425	0,753
0,567	0,302	1,449	0,780
0,574	0,310	2,210	1,180
0,799	0,463	2,230	1,151
0,855	0,453	2,230	1,157
0,864	0,462	3,040	1,613
1,078	0,613	3,070	1,620

Die für die Verbrennungswärme der Glykose von FRANKLAND (P. M. 32, 182), RAMSAY (1879), RECHENBERG (1880), und DANILEWSKY (1881) ermittelten älteren Zahlen sind ungenau. Setzt man $C + O_2 = CO_2$ (gasförmig) zu + 94 Cal., und $H_2 + O = H_2O$ (flüssig) zu + 69 Cal., so beträgt die Verbrennungswärme des Glykose-Anhydrides, bei constantem Volum 3742,6 cal. für 1 g, 673,7 Cal. für 1 g-Mol., und die Bildungswärme aus C_6(Diamant) + H_{12} + O_6 304,3 Cal. (STOHMANN, Z. Ph. 6, 334; 10, 410). Für die nämlichen Werthe fanden: GIBSON (Z. Ph. 10, 413) 3754 cal., 675,7 Cal., 675,7 Cal., 302,3 Cal., sowie BERTHELOT und RECOURA (A. ch. VI, 13, 304): 3762,6 Cal., 677,2 Cal., 677,2 Cal., 300,8 Cal.; aus C_6 (Diamant) + 6 H_2O (flüssig) berechnet sich jedoch die Bildungswärme auf — 113,2 cal., es findet also beträchtliche Wärmeabsorption statt. Die Verbrennungswärme des Glykosehydrates ist 3389,1 cal. für 1 g, 665,8 Cal. für 1 g-Mol., die Bildungswärme 391,4 Cal., falls man an den von RECHENBERG

(J. pr. II, 22, 1) gegebenen Zahlen die nämlichen Correcturen anbringen darf, die seine Bestimmungen für das Anhydrid, jenen STOHMANN's gegenüber, erfordern.

Die Bildung von Glykose aus Stärke, nach der Gleichung $C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_6H_{12}O_6$, entwickelt +3,8 Cal., die aus Cellulose +4,3 Cal. (STOHMANN und LANGBEIN, J. pr. II, 45, 305); die Hydrolyse des Dextrans verläuft indessen endotherm, —7,5 Cal., und ebenso, nach BERTHELOT und VIEILLE (A. ch. VI, 10, 461) jene des Dextrins, —5,8 Cal. Für die hypothetische Condensation des Formaldehydes zu Glykose, $6\ CH_2O = C_6H_{12}O_6$, würde sich nach BERTHELOT und ANDRÉ (C. r. 124, 645) die Wärmetönung +57,6 Cal. berechnen, wenn man alle Producte als gelöst annimmt.

Optisches Verhalten. Wie BIOT (A. ch. II, 4, 90) entdeckte, ist die Glykose optisch activ, und zwar rechtsdrehend; über die Grösse des specifischen Drehungsvermögens finden sich zahlreiche Angaben.

Für die Uebergangsfarbe α_j zeigt das Hydrat:

59,10° TOLLENS.
58,68° SALOMON.
58,65° BROWN und HERON.
57,70° JODIN.
57,60° ALLEN.
57,44° BÉCHAMP.
57,00° SCHMIDT.
57,00° O'SULLIVAN.
56,00° BERTHELOT.
55,52° HÖNIG und SCHUBERT.
55,15° PASTEUR.
55,10° MITSCHERLICH.
54,36° HÖNIG und SCHUBERT.
54,20° HABERMANN und HÖNIG.
53,20° DUBRUNFAUT.
52,47° CLERGET und LISTING.
52,00° BONDONNEAU.
49,46° LE GOFF.

Für den gelben Strahl α_D zeigt das Hydrat:

54,60° SACHSSE.
53,50° HOPPE-SEYLER.
53,50° WIECHMANN.
53,30° MATEGCZEK.
53,12° HABERMANN und HÖNIG.
53,10° NEUBAUER.
53,10° TOLLENS.
53,05° WINTER.
53,04° FLECHSIG.
53,00° LANDOLT.
52,98° KJELDAHL.
52,89° PRIBRAM.
52,85° SOXHLET.
52,85° WOHL.
52,76° HÖNIG und JESSER.
52,74° BORNTRAEGER.
52,70° SALOMON.
52,70° WINTERSTEIN; GRÜNHUT.
52,68° SCHMOEGER.
52,67° SCHULZE.
52,64° WINTERSTEIN.
52,55° SCHULZE.
52,54° TIEMANN und DE LAIRE.
52,50° BROWN und PICKERING.
52,40° BOURQUELOT und TROISIER.
52,40° WENT und PRINSEN-GEERLIGS.
52,30° HERMANN und TOLLENS.
52,00° FISCHER.
51,80° EFFRONT.
51,80° bis 51,17° HESSE.

Hiervon gelten die Werthe von PRIBRAM (M. 9, 399), WINTER (Z. 37, 796), LANDOLT (B. 21, 191; Z. 38, 29), und WIECHMANN (Z. 42, 445) für α_D^{20}, der von SCHMOEGER (Z. 41, 785) für α_D^{10}.

Für die Uebergangsfarbe α_j zeigt das Anhydrid:

53,03° MITSCHERLICH.
52,51° HÖNIG und SCHUBERT.

Für den gelben Strahl α_D zeigt das Anhydrid:

52,15° OST.
51,54° OST.
50,67° TREY.
50,37° FUDAKOWSKI.
50,28° MITSCHERLICH.
50,00° HESSE.
48,27° TOLLENS.
48,23° WINTER.
48,20° LEBAIGUE.
46,34° HESSE.

Hiervon gelten die Werthe von OST (B. 24, 1641) für α_D^{20}, die von LEBAIGUE (Mon. III, 12, 1107) und WINTER (Z. 37, 796) für α_D^{10}.

Die grosse Verschiedenheit dieser, an Traubenzucker der mannigfaltigsten Herkunft bestimmten Zahlen rührt theils von der Schwierigkeit her, ganz reine und einheitliche Präparate darzustellen, theils ist sie in dem Umstande begründet, dass man früher das specifische Drehungsvermögen für unabhängig von der Concentration der Lösung hielt, und es daher ohne Rücksicht auf diese feststellte. Erst die grundlegenden Untersuchungen von TOLLENS (B. 9, 1531 und Z. 27, 874; B. 17, 1758 und 2234) zeigten, dass bei allen, auch bei sehr verdünnten Lösungen, die specifische Drehung mit steigender Concentration zunimmt; bezeichnet man mit p und q die Gewichtsmengen activer Substanz und inactiver Flüssigkeit in 100 Gewichtstheilen Lösung, so ergiebt sich, den älteren Versuchen nach, in wässeriger Lösung bei 20° C.:

für das Hydrat:

$$p = 8 \text{ bis } 91;\ \alpha_D = 49{,}925 + 0{,}015534\,p + 0{,}0003883\,p^2;$$
$$q = 9 \text{ bis } 92;\ \alpha_D = 53{,}362 + 0{,}093194\,q + 0{,}0003883\,q^2;$$

für das Anhydrid:

$$p = 7 \text{ bis } 83;\ \alpha_D = 52{,}718 + 0{,}017087\,p + 0{,}0004271\,p^2;$$
$$q = 17 \text{ bis } 93;\ \alpha_D = 58{,}698 + 0{,}10251\,q + 0{,}0004271\,q^2.$$

Aus den späteren, mit noch reinerem Materiale angestellten Versuchen berechnet sich (bei 17°):

für das Hydrat:

$$\alpha_D = 59{,}55 - 0{,}12216\,q + 0{,}0005168\,q^2;$$
$$\alpha_D = 47{,}73 + 0{,}015534\,p + 0{,}0003883\,p^2;$$

für das Anhydrid:

$$\alpha_D = 52{,}50 + 0{,}018796\,p + 0{,}00051683\,p^2.$$

Diesen Formeln gemäss, die für alle Concentrationen von 0 bis 100 gelten, ist die Drehung sehr verdünnter Lösungen am geringsten, beträgt, bei $p = 10$, $+ 47{,}92^0$ für das Hydrat, $+ 52{,}74^0$ für das Anhydrid, und erreicht für $p = 100$, d. h. für das trockene reine Hydrat $+ 53{,}17^0$, für das trockene reine Anhydrid $+ 59{,}51^0$. — Zu einer etwas abweichenden Formel gelangte RIMBACH (Z. Ph. 9, 706); er fand für das Anhydrid:

$$\alpha_D^{20} = 52{,}276 - 0{,}04431\,p,$$

und zwar innerhalb der Grenzen: $p = 5{,}078$ bis $30{,}022$.

Die Zunahme des Drehungsvermögens ist bei verdünnten Lösungen, bis zu etwa 14 g Glykose in 100 ccm, ziemlich unerheblich, man kann daher, nach LANDOLT, bis zu dieser Grenze den SOXHLET'schen Wert $\alpha_D = + 52{,}85^0$ als constant annehmen. Unter dieser Voraussetzung berechnet sich die Concentration c einer Lösung, die, in einer Röhre von l Decimeter Länge beobachtet, den Drehungswinkel α ergab, aus der Formel:

$$c = 1{,}8921\,\frac{\alpha}{l};$$

für $l = 2$ Decimeter ist $c = 0{,}94605\,\alpha$, d. h. 1^0 Drehung zeigt 0,94605 g wasserfreier Glykose in 100 ccm Lösung an. Für concentrirtere Lösungen, bei denen die Zunahme der specifischen Drehung eine grössere ist, hat LANDOLT aus den älteren Beobachtungen von TOLLENS zwei Interpolationsformeln abgeleitet, die aus dem, mittelst einer Röhre von 2 dm Länge, für den gelben Strahl D beobachteten Drehungswinkel α, die entsprechende Anzahl Gramme wasserfreier Glykose in 100 ccm Lösung (c) und in 100 g Lösung (p) zu berechnen gestatten:

$$c = 0{,}94727\,\alpha - 0{,}0004233\,\alpha^2;$$
$$p = 0{,}94096\,\alpha - 0{,}0031989\,\alpha^2.$$

Aus den späteren Beobachtungen von TOLLENS ergiebt sich nach LANDOLT (B. 21, 191; Z. 38, 29) der etwas abweichende Ausdruck $p = 0{,}948\,\alpha - 0{,}0032\,\alpha^2$; WENDER fand diesen auch noch für sehr starke Verdünnungen, bis $p = 0{,}1$ herab, gültig (B. 24, 2202). — Um für das Anhydrid ermittelte Zahlen auf das Hydrat umzurechnen, hat man sie um ein Zehntel ihres Betrages zu vermehren.

Bemerkenswerth ist es, dass beim Verdünnen concentrirter Lösungen deren höhere Rotation nicht sogleich der niedrigeren

der verdünnten Lösung Platz macht, sondern nur langsam und ganz allmählich in diese übergeht (GUBBE, Z. 34, 1345). Nach TANRET beruht dies darauf, dass in der concentrirten Lösung ein Theil des Traubenzuckers als α-Glykose anwesend ist, wie denn überhaupt die theilweisen gegenseitigen Umwandlungen der α-, β-, und γ-Form bei allen optischen Beobachtungen eine wichtige, bisher jedoch noch ungenügend erforschte Rolle spielen.

Diejenige Menge Traubenzucker, die, in 100 ccm gelöst, bei $l = 2$ dm dieselbe Ablenkung ergiebt wie eine Quarzplatte von 1 mm Dicke, ist nach MATEGCZEK 20,2712 g; da die äquivalente Menge Rohrzucker 16,3226 g ist, so beträgt nach diesem Forscher die Polarisation von einem Theile Glykose 80,52 Proc. von der eines gleichen Gewichtes Rohrzucker; diese Angabe trifft natürlich bloss annähernd zu.

HOPPE-SEYLER (F. 1866, 412) hat nachgewiesen, dass die Rotationsdispersion des Traubenzuckers mit derjenigen des Quarzes fast völlig übereinstimmt:

	α_C	α_D	α_E	α_F
Glykose (G)	42,45	53,45	67,90	81,30
Quarz (Q)	17,22	21,67	27,46	32,69
$\frac{G}{Q}$	2,46	2,47	2,47	2,49

Man kann daher Traubenzucker auch mittelst eines gewöhnlichen Polarimeters mit Quarzkeil-Compensation bestimmen; entspricht der Hundert-Punkt der Scala der Drehung einer Lösung von 26 g Rohrzucker in 100 ccm Wasser, so wird man 32,683 g Glykose in 100 ccm auflösen müssen, um bei 2 dm Rohrlänge dieselbe Ablenkung zu erreichen. Es zeigt dann jeder Scalentheil 0,3268 g Glykoseanhydrid in 100 ccm Lösung an.

Das Drehungsvermögen der Glykose ist von 0 bis 100° C. constant (DUBRUNFAUT; MATEGCZEK, Z. 25, 873), nimmt aber beim längeren Erwärmen reiner Traubenzuckerlösungen ab, jedenfalls in Folge beginnender Zersetzung oder theilweiser Umwandlung (HESSE, A. 176, 102; DURIN); für wässerige Lösungen mit 9 g Anhydrid zu 100 ccm fand TREY (Z. Ph. 22, 460) $\alpha_D^{3} = + 50{,}62^\circ$, $\alpha_D^{20} = + 50{,}62^\circ$, $\alpha_D^{50} = + 50{,}76^\circ$, also sehr geringe Veränderungen, die überdies vielleicht auf solche der Röhren, Scalen, u. s. f. zurückzuführen sind. In alkoholischer Lösung ändert sich die Rotation nach JODIN (C. r. 58, 613) nicht, nach WINTER (Z. 37, 796) nimmt sie, je nach der Menge und Concentration des Alkohols, um einige Zehntel Grade zu. Für absolut methylalko-

holische Lösungen von 9 g Anhydrid zu 100 ccm beträgt α_D^{20} nach TREY (a. a. O.) + 62,13° und α_D^{50} + 59,11°, die Temperatur bedingt also nur sehr geringe, und da die Beobachtungen schwierig sind, ziemlich ungewisse Differenzen. Setzt man wässerigen Glykoselösungen Aceton zu, so wächst mit dessen Menge auch das Drehungsvermögen (WENDER, Chz. 13, R. 168; PRIBRAM, M. 9, 395); für Lösungen, die c = 15,68 g Anhydrid in 100 ccm enthielten, und ohne Acetonzusatz den directen Drehungswinkel 16,587° ergaben, gilt die Beziehung $\alpha_D = 16{,}587 + 0{,}026\,x$, wenn x den Procentgehalt an Aceton bezeichnet. Beträgt x 0, 4, 8, 12, 16, 20, 24, 40, 50, so hat man α_D^{20} = 52,89, 53,29, 53,63, 53,94, 54,23, 54,53, 54, 81,56,19, 57,03°. Für Lösungen von 1,8550 g Anhydrid zu 100 ccm in Aceton von 25, 50 und 75 Proc. fand TREY (Z. Ph. 22, 424) α_D = + 54,57°, + 56,41°, und + 58,47°, für Lösungen von 0,0361 bis 0,0535 g Anhydrid zu 100 ccm in absolutem Aceton α_D = + 67,59 bis + 65,79°. PRIBRAM's Befunden nach zeigen aceton-haltige Glykose-Lösungen sogenannte Halbrotation, so z. B. findet man für x = 40 bezw. 50, anfangs α_D^{20} = 17,010° bezw. 16,587°, nach 24 Stunden 17,575° bezw. 17,245°, und nach 48 Stunden 17,587° bezw. 17,884°. TREY erklärt diese Angaben aber für irrthümlich (a. a. O.).

Ueber die Beeinflussung der Rotation des Traubenzuckers durch Säuren, Alkalien, Neutralsalzen, u. s. f., liegt, neben einer Reihe einzelner (theilweise älterer) Beobachtungen, eine zusammenfassende Untersuchung von TREY vor (Z. Ph. 22, 424).

Dass in durch Salz- oder Schwefelsäure sauren Lösungen, z. B. in jenen, die sich bei der Bestimmung des Rohrzuckers nach der Inversionsmethode bilden, die Rotation der Glykose unverändert bleibt, gab schon DUBRUNFAUT an, und JUNGFLEISCH und GRIMBERT (C. r. 108, 144), sowie ULLIK (C. 92, 433) bestätigten dies. Alkalien hingegen vermindern sie, wie bereits 1843 MITSCHERLICH wahrnahm, bedeutend, so z. B. ergab eine Lösung, die in 100 ccm 6,9 g Glykose und 0,98 g Kalk enthielt, α_j = + 33,3° (JODIN, C. r. 58, 613; ULLIK, a. a. O.); doch kommen hierbei nicht allein physikalische Ursachen in Betracht, sondern ganz vorwiegend chemische, auf Umlagerungen und Zersetzungen beruhende, die erst weiter unten, bei Besprechung der Einwirkung von Alkalien auf Glykose, erörtert werden können. Aehnlich wie die Alkalien selbst wirken auch alkalisch reagirende Salze, z. B. Bleiessig (SVOBODA, Z. 46, 107; LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN, R. 15, 92 und Z. 46, 669), während Natriumsulfat und

Natriumphosphat Na_2HPO_4 nach BORNTRAEGER (F. 1898, 171) kaum merklichen Einfluss zeigen, und Bleiacetat nach PELLET (Bl. Ass. 14, 141), sowie Berylliumsulfat nach ROSENHEIM und ITZIG (B. 32, 3439) gar keinen. Chlormagnesium übt, nach RIMBACH (Z. Ph. 9, 706), keine nennenswerthe Wirkung aus; Lösungen, die in 100 g, neben Wasser, 30,005, 29,984, 20,065, 10,064, 10,038, 10,026 g Glykose, sowie 16,987, 8,355, 19,408, 9,548, 10,038, 10,742 g Chlormagnesium enthielten, ergaben $\alpha_D^{20°}$ = 53,34, 53,09, 52,69, 52,48, 52,38, 52,15°. Hingegen ruft Chlorcalcium beträchtliche Steigerungen der Rotation hervor; Lösungen, die in 100 g, neben Wasser, 30,031, 30,449, 19,916, 20,055, 9,923, 9,926, 5,188, 4,950 g Glykose, sowie 13,952, 6,967, 15,968, 8,008, 17,962, 9,023, 18,903, 9,524 g Chlorcalcium enthielten, ergaben $\alpha_D^{20°}$ = 60,69, 55,57, 60,50, 55,53, 60,11, 54,81, 60,437, 54,904°. Diese grossen Verschiebungen zeigen sich nicht allein durch einfache Veränderung des Lösungsmittels verursacht; sie sind fast lediglich von der Concentration der Salzlösung abhängig, dagegen nicht mitbedingt von jener der Zuckerlösung, ähnlich wie dies FARNSTEINER auch beim Rohrzucker feststellte (s. bei diesem).

TOMARTSCHENKO (Dissert. 1901) prüfte Lösungen, die a) in 100 ccm 10 g Glykoseanhydrid von $\alpha_D = + 52,56°$ und 20 g Salze, bezw. b) die nämlichen Mengen und ausserdem noch 10 g Rohrzucker enthielten:

	a		b	
	Drehung	Depression	Drehung	Depression
Lithiumchlorid . . .	49,82	2,83	52,78	6,84
Natriumchlorid . . .	50,46	2,19	53,36	6,26
Kaliumchlorid	51,32	1,33	55,12	4,50
Lithiumbromid . . .	50,25	2,46	53,68	5,94
Natriumbromid . . .	50,87	1,68	55,15	4,47
Kaliumbromid	51,40	1,25	55,70	3,92
Ammoniumjodid . . .	51,76	0,89	54,91	4,71
Natriumjodid	51,12	1,53	55,08	4,54
Kaliumjodid	51,48	1,17	55,76	3,86

Die Depressionen stiegen also, abgesehen vom Ammoniumjodid, mit fallendem Moleculargewichte des Salzes, und erreichten in Gegenwart von Rohrzucker nur annähernd die Höhe, die als Summe der Einzeldepressionen (s. bei Rohrzucker) zu erwarten war.

Die für die analytische Praxis wichtige Einwirkung einiger normaler Bestandtheile des Harnes prüften PRIBRAM (M. 9, 395)

und WENDER (B. 24, 2203); in sehr verdünnter Lösung bleiben alle, einige, z. B. die Phosphate, aber auch in concentrirter, ohne, oder fast ohne Einfluss. Für Traubenzuckerlösung von $c = 15{,}797$ fand sich, bei Zusatz von 0, 4, 8, 12, 16 Proc. Harnstoff, α_D^{20} = 52,91, 52,84, 52,61, 52,23, 51,95°; für Lösungen von $c = 16{,}46$, bei Zusatz von 0, 2, 4, 6, 8, 10 Proc. Ammoniumcarbonat, α_D^{20} = 52,83, 52,44, 52,22, 51,36, 51,11, 50,85°.

TREY untersuchte zunächst eine wässerige Lösung, die in 100 ccm 2,25 g Glykoseanhydrid enthielt, und deren bleibende Drehung $\alpha_D^{25} = +50{,}67°$ war; der Zusatz nachstehender Substanzen bewirkte dann folgende Veränderungen für α_D^{25}:

Erniedrigungen durch Zusatz von g:	auf:	Erhöhungen durch Zusatz von g:	auf:
0,3005 $MgSO_4$	+ 50,66	0,2925 NaCl	+ 51,11
0,2383 $MgCl_2$	+ 50,44	0,2100 $NaHCO_3$	+ 51,11
0,1822 HCl	+ 50,44	0,2227 $AlCl_3$	+ 51,11
0,3550 Na_2SO_4	+ 50,44	0,4100 Natrium-Acetat	+ 51,56
0,2650 Na_2SO_3	+ 50,44	0,5056 KNO_3	+ 51,78
0,2541 H_2SO_4	+ 50,00	0,6775 $HgCl_2$	+ 51,78
0,2675 NH_4Cl	+ 49,56	0,9150 CdJ_2	+ 51,78
0,3800 Ammonium-sulfocyanid	+ 49,33	0,8301 KJ	+ 52,22
0,0850 NH_3	+ 44,89	0,5200 $BaCl_2$	+ 52,67
0,3256 KCN	+ 26,67	0,8110 Blei-Acetat	+ 52,67
0,2000 NaOH	+ 0,44		

Die freien Säuren verursachen also nur geringe Unterschiede; auch eine wässerige Lösung, die in 100 ccm 9 g Glykoseanhydrid enthielt und $\alpha_D = +50{,}78°$ zeigte, ergab mit 0,3645 g HCl bezw. 0,4903 g H_2SO_4 versetzt, $\alpha_D = +50{,}56$ bezw. 50,72°, dagegen, wenn ausserdem noch 0,5850 oder 1,1700 g NaCl bezw. 0,7100 oder 1,4200 g Na_2SO_4 zugesetzt wurden, $\alpha_D = +52{,}39$ oder 52,67, bezw. $\alpha_D = +51{,}94$ oder 52,61°; die nämliche Lösung zeigte bei Zusatz von 0,6 g Essigsäure + 51,83°, von 0,7 g Propionsäure + 51,56°, von 1,38 g Kakodylsäure + 52,78°, und mit Schwefelwasserstoff gesättigt etwa denselben Werth.

Steigende Zugaben von Neutralsalzen scheinen die Drehung zu erhöhen: wurde die erwähnte Lösung mit 0,2925, 0,5850 und 1,1700 g NaCl versetzt, so betrug $\alpha_D^{25} = +51{,}11$, $+51{,}67$ und 52,22°, und auf Zusatz von 0,3550 und 0,7100 g Na_2SO_4 + 51,39 und 51,50°.

Durch freie Alkalien (und ähnlich auch durch Cyankalium) wird die Rotation bis auf einen geringen Betrag aufgehoben, doch

kommen hierbei jedenfalls wesentlich chemische, später zu besprechende Umwandlungen in Frage.

In 100 ccm absolutem Methylalkohol gelöst ergeben 1,0225 g Anhydrid, nebst 0,9150 g CdJ_2 bezw. 0,8310 g KJ, $\alpha_D^{25} = +62,20$ bezw. 61,51°, und in 25procentigem Methylalkohol 0,9240 g Anhydrid bezw. 1,0164 g Hydrat, nebst 0,0729 g HCl, $\alpha_D^{25} = +54,48$ bezw. + 55,54°.

Durch Beifügung von Rohrzucker, selbst in doppelter Menge, wird die Rotation der Glykose nach TREY nicht merklich verändert, ebensowenig nach BECK (C. 1901 b, 675) durch die verschiedener optisch-activer ätherischer Oele; dagegen führen Formaldehyd und Acetaldehyd nach POTTEVIN (Z. Ph. 32, 404), sowie Benzaldehyd nach LOBRY DE BRUYN (Amst. Akad. 1900, 378), sehr erhebliche, bis zum doppelten des ursprünglichen Betrages ansteigende Erhöhungen herbei, die jedoch auf der Entstehung besonderer Verbindungen beruhen dürften (s. unten).

Allgemeine Schlüsse lassen sich aus dem angegebenen Beobachtungs-Materiale noch nicht ziehen; KOWALSKI, der besonders die Haloidverbindungen der Alkalien und des Ammoniaks prüfte (dabei jedoch verschiedentlich andere Ergebnisse erhielt wie TREY), glaubt aus seinen Befunden schliessen zu sollen, dass Salze oder Salzgemische die Rotation der Glykose vermindern, und zwar bei gleicher Concentration desto weniger, je stärker dissociirt sie unter den angegebenen Umständen sind (C. 1901, 984).

Unter der Einwirkung von Röntgen-Strahlen ändert sich das Drehungsvermögen der Glykose nicht (WIECHMANN, S. C. 28, 364).

Die oben angeführten Zahlen für die specifische Drehung der krystallisirten Glykose gelten jedoch **nicht** für auf **kaltem** Wege **frisch** dargestellte Lösungen; in diesen zeigt der Traubenzucker die 1846 von DUBRUNFAUT (C. r. 23, 38; 42, 228) entdeckte Erscheinung der **Birotation**, d. h. er besitzt ein fast doppelt so grosses Rotationsvermögen als in normalem Zustande. DUBRUNFAUT fand es + 100,40°, HORSIN-DÉON (J. fabr. 20, 37) + 106°, BROWN und PICKERING (S. 71, 756) + 107°, URECH (B. 17, 1548) + 110,58°, wenn α_D constant + 52,655°, HERMANN und TOLLENS (Z. 35, 484) für die zehnprocentige Lösung + 94,3°, HESSE (A. 176, 102) für die sechsprocentige Lösung + 91,0°, TOLLENS und KENT (Z. 35, 40) für die neunprocentige Lösung, eine halbe Stunde nach deren Bereitung + 88,068°. Genauere

Untersuchungen stellten PARCUS und TOLLENS (A. 257, 164; Z. 40, 841) an zwei Lösungen an, die 1,8194 bezw. 1,1051 g Glykose in 20 ccm Wasser enthielten; die erstere zeigte, $5^1/_2$ Minuten nach dem Auflösen, $\alpha_D = +105{,}16^0$, nach 10 Minuten $+101{,}55^0$, nach 15, 25, 50, 70, 90 Minuten $\alpha_D = +96{,}99^0$, $+87{,}86^0$, $+72{,}26^0$, $+63{,}33^0$, $+59{,}71^0$, nach 6 Stunden $+52{,}49^0$; die letztere nach 7 Minuten $\alpha_D = +104{,}26^0$, nach 15, 30, 60 Minuten $\alpha_D = +98{,}63^0$, $+88{,}61^0$, $+73{,}58^0$, nach 7 Stunden $+52{,}60^0$. HAMMERSCHMIDT (Z. 40, 939) berechnete aus diesen Versuchen als Anfangszustände $A = +115^0$ bezw. 110^0, die sich zu den Endzuständen, $E = +52{,}49^0$ bezw. $52{,}60^0$, verhalten, wie $A:E = 2{,}17:1$, bezw. $= 2{,}09:1$, oder rund $= 2:1$.

Wie schon DUBRUNFAUT wahrnahm, sinkt das hohe Drehungsvermögen, namentlich das concentrirter Lösungen, in der Kälte nur allmählich (bei 0° frühestens binnen 18 Stunden) auf das Normale und Constante herab, rascher beim Erwärmen, und fast augenblicklich beim Kochen; auch beobachtete er (C. r. 42, 228), dass Zusatz von Säuren den Rückgang beschleunigt, während ihn Zusatz von Alkohol und Methylalkohol verlangsamt, was später HORSIN-DÉON zu der irrthümlichen Annahme veranlasste, der Traubenzucker behalte in absolut-alkoholischer Lösung die höhere Drehung dauernd bei (J. fabr. 20, 37). Die Bemerkung, dass Alkalien schon in minimalen Mengen (z. B. 0,022 Proc. KOH in Form von $^1/_{10}$-n-Kalilauge) die Birotation fast augenblicklich aufheben, machte zuerst wohl HESSE (A. 176, 101); genauer erforschten aber erst TOLLENS und SCHULZE (L. V. 40, 367; A. 271, 219; Z. 42, 750) das Verschwinden der Birotation, sowie überhaupt sämmtlicher so verschiedener Multirotations-Erscheinungen, unter dem Einflusse der Alkalien, insbesondere des Ammoniaks, dem analog sich nach PELLET (Bl. Ass. 14, 28) auch alkalisch-reagirende Salze verhalten, z. B. der Bleiessig.

Löst man z. B. Traubenzucker in Ammoniakwasser von 0,1 Proc. Ammoniakgehalt, so erhält man sofort die constante Drehung $\alpha_D = +52{,}7^0$, und es zeigt sich keine Spur von Birotation; noch bei 0,01 Proc. Ammoniakgehalt wird diese binnen 12 Minuten völlig aufgehoben, und erst bei 0,001 Proc. ist kein sicherer Einfluss mehr bemerklich. Ebenso zeigte eine Lösung von Glykosehydrat (3,01 g in 30 ccm) in Wasser, zehn Minuten nach der Bereitung, $\alpha_D = +90{,}69^0$, und nach 20 Stunden $\alpha_D = +48{,}31^0$, während die Lösung in Ammoniakwasser von 0,1 Proc. bereits nach acht Minuten $\alpha_D = +48{,}309^0$ ergab. Mittelst stärkeren

Ammoniaks kann man sogar zu kleineren als den normalen Drehungen gelangen, vermuthlich unter beginnender Zersetzung des Traubenzuckers, da bei längerem Stehen Gelbfärbung eintritt; Glykose von $\alpha_D = +52,7^0$ ergab z. B., in Ammoniak vom specifischen Gewichte 0,924 gelöst, sofort $\alpha_D = +49,82^0$, nach 30 Minuten $+50^0$, nach 90 Minuten $+49,65^0$, nach 24 Stunden $+46,36^0$; Ammoniakwasser von 5,7 Proc. Ammoniakgehalt zeigt 8 Minuten nach Herstellung der Lösung $+47,24^0$, solches von 2,2 Proc. $+47,35^0$, solches von 0,8 Proc. $+47,82^0$, solches von 0,4 Proc. $+48,05^0$, und erst solches von 0,1 Proc. gerade die normale Drehung $+52,7^0$. SCHULZE und TOLLENS selbst haben über das Wesen dieser Einwirkung des Ammoniaks keine Vermuthung ausgesprochen, und nur die Möglichkeit eines Einflusses der beim Lösen eintretenden Wärmetönung angedeutet. In der That lösen sich nach TOLLENS (B. 26, 1799) in verdünntem Ammoniak sowohl das Hydrat der Glykose, als auch das ohne Schmelzung unterhalb 100° dargestellte Anhydrid, — und zwar letzteres ohne Hydratbildung —, in ganz gleicher Weise auf, die Temperatur sinkt nämlich anfangs, und eine Erwärmung tritt hinterher nicht ein; die beim Lösen in Wasser allein (s. unten) zu beobachtenden Unterschiede fehlen hier also, ohne dass jedoch ein ursächlicher Zusammenhang zwischen den Veränderungen der calorischen und optischen Verhältnisse erkennbar wäre.

Quantitative Messungen über den zeitlichen Verlauf der Birotation der Glykose und ihrer Veränderungen unternahm zuerst LEVY (Z. Ph. 17, 301), ausgehend von der durch URECH (B. 16, 2270; 17, 1547; 18, 3059) erwiesenen Thatsache, dass die Umwandlung der birotirenden in die normal-drehende Glykose eine sog. Reaction erster Ordnung sei, und daher dem von WILHELMY für die Umwandlung des Rohrzuckers bei der Inversion aufgestellten allgemeinen Gesetze folgen müsse (s. bei Rohrzucker). Der entsprechend umgeformten WILHELMY'schen Gleichung gemäss ergab sich für wässerige, 20 bis 25° warme Lösungen mit 0,9 bis 5 Proc. (meist mit 2 bis 3 Proc.) Glykose der Geschwindigkeits-Coëfficient $C = 0,00637$, der sich für je $\pm 0,15^0$ Differenz um annähernd ± 5 Proc. ändert. Den Einfluss von Zusätzen lässt umstehende Tabelle erkennen, deren erste Spalte Art und Menge des Zusatzes (ausgedrückt in Theilen der Normallösung) angiebt, die zweite die Coëfficienten $C \times 100\,000$, die Temperaturen, und die Beschleunigungen $B \times 100\,000$:

Substanz:	Normal:	$C \times 100000$	Temperatur	$B \times 100000$
Wasser		637	20,0	—
Salzsäure	1/50	971	20,1	361
„ „	1/10	2300	20,2	1690
Salpetersäure	1/10	2283	20,1	1673
Trichloressigsäure . . .	1/10	2325	20,2	1688
„ „ . . .	1/20	1509	20,3	872
Schwefelsäure	1/10	1866	20,0	1256
Dichloressigsäure	1/10	1670	20,2	1033
„ „	1/20	1183	20,1	573
Monochloressigsäure . .	1/10	1004	20,2	367
„ „ . .	1/5	1179	20,4	542
Essigsäure	1/50	654	20,2	17
„	1/10	716	20,2	79
Propionsäure	1/10	636	20,8	26
Natriumsulfat	10 %	844	20,0	234
„ „	5 %	800	20,2	163
Natriumacetat	10 %	3897	20,1	3287
Harnstoff	10 %	833	20,2	196
„	5 %	749	20,0	139
Alkohol	1/10	555	20,0	—55
„	1/5	521	20,0	—89
„	1/1	510	20,1	—100
Chlornatrium	10 %	533	20,0	—77
„ „	5 %	586	20,2	—51

Verlangsamung!

Setzt man die Beschleunigungen für 1/10- bezw. 1/50-n-Salzsäure = 1, so zeigt folgende Tafel die entsprechenden relativen Beschleunigungen, sowie die auf 1/10-n-Salzsäure bezogenen Mittelwerthe $M \times 100$:

Substanz	Normal:	Relative Beschleunigungen		$M \times 100$
Salzsäure	1/50	0,21360	1	
„	1/10	1	4,68100	100
Salpetersäure	1/10	0,98990	4,63400	98,990
Trichloressigsäure . . .	1/10	0,99880	4,67600	96,670
„ „ . . .	1/20	0,51600	2,41500	
Schwefelsäure	1/10	0,74320	3,47900	71,950
Dichloressigsäure	1/10	0,61124	2,86150	62,413
„ „ . . .	1/20	0,33905	1,58720	
Monochloressigsäure . .	1/10	0,21716	1,01660	17,253
„ „ . . .	1/5	0,32070	1,50140	
Essigsäure	1/50	0,01006	0,04709	4,697
„	1/10	0,04675	0,21883	
Propionsäure	1/10	0,01538	0,07202	1,632

Aus diesen Zahlen ist zu ersehen, dass die Geschwindigkeit des Birotations-Rückganges von Natur und Concentration der Säuren abhängt, also von der Concentration der Wasserstoff-Ionen und demnach vom Dissociations-Zustande der Säuren, und dass sich letztere in derselben Reihenfolge ordnen, die auch den Ergebnissen der übrigen Affinitäts-Messungen (durch Zuckerinversion, Verseifung des Methylacetates, u. s. f.) entspricht, wenngleich die Einzelwerthe, besonders die für schwache Säuren, wegen der Schwierigkeiten der Messungen noch mit starken Abweichungen behaftet sind. Alkohol und Chlornatrium, die die Dissociation herabdrücken, verlangsamen daher den Rückgang, das Natriumsulfat aber, und noch mehr das Natriumacetat, als Salz einer schwachen einbasischen Säure, beschleunigen ihn. Analog wirken die schwachen Basen, wie z. B. Harnstoff, während die starken, z. B. KOH noch in $^1/_{200}$-n-Lösung, fast momentan zur normalen Drehung führen, so dass sich die Beschleunigung der Messung entzieht.

Den Einfluss einiger Haloidsalze der Alkalien und Erdalkalien prüfte SCHADEE VAN DER DOES (Chz. 25, R. 66); die wichtigsten Zahlen finden sich in nachstehender Tafel, die unter I die g Glykose (A. als Anhydrid, B. als Hydrat) nebst den g Zusätzen, die zu 100 ccm gelöst wurden, angiebt, unter II, III und IV die nach 5 oder 10 Minuten, nach 60 Minuten, und nach dem Constantwerden beobachteten Drehungen, und unter V die Geschwindigkeits-Constanten:

I	II	III	IV	V
A. 3 g	74,72	56,94	49,17	0,00922
3 g + 0,8408 g $CaCl_2$.	75,28	55,55	49,17	0,00166
3 g + 1,7316 g $BaCl_2$.	76,39	60,56	47,78	0,00711
3 g + 1,3101 g $SrCl_2$.	76,67	61,11	48,06	0,00740
3 g + 0,4785 g NaCl .	90,20	69,44	48,89	0,00542
3 g + 0,8653 g NaBr .	77,28	54,44	48,67	0,01398
3 g + 1,2375 g NaJ .	80,00	69,44	48,67	0,00407
9 g + 1,8651 g NaJ .	92,41	70.83	50,92	0,00332
3 g + 0,3542 g LiCl .	79,44	61,11	48,61	0,00784
3 g + 0,6210 g KCl .	77,78	55,00	48,13	0,01261
6 g + 1,3545 g KJ . .	94,17	72,22	48,11	0,00352
6 g + 1,3545 g KJ . .	87,50	72,92	47,92	0,00408
B. 6,6 g	88,51	62,25	46,72	0,01426
6,6 g + 1,2375 g NaJ .	103,54	74,87	51,14	0,01304
6,6 g + 0,8408 g $CaCl_2$	87,37	61,87	46,72	0,01307

Weitere eingehende Versuche über die Birotation, ihre Beeinflussung durch Zusätze, und die zeitlichen Verhältnisse ihres Rückganges stellte Trey an (Z. Ph. 18, 193; 22, 424). Bezeichnet man mit t die vom Zusammentreffen der gelösten Substanz und des Lösungsmittels an gerechnete Minutenzahl, wobei $t = \infty$ dem nach passender Zeit beobachteten Endwerthe entspricht, so ergeben sich bei 20° für wässerige Lösungen mit 9 g Glykoseanhydrid bezw. 5,9 g Glykosehydrat in 100 ccm folgende Werthe, die für die zweite Lösung auch noch auf den Anhydridgehalt zurückberechnet wurden:

t =	5	10	20	30	40	50	∞
α_D =	103,17	101,39	94,06	88,89	83,72	78,22	50,72

t =	5	15	25	35	45	60	∞
α_D =	94,66	88,39	80,93	76,44	72,68	67,37	47,57
α_D =	104,13	97,22	89,82	84,08	79,88	74,11	52,11

Lösungen in absolutem Methylalkohol zeigen höhere Anfangsdrehungen A und Enddrehungen E als wässerige, und solche in absolutem Alkohol noch höhere; der Rückgang erfolgt beim Kochen sofort, beim Stehen allmählich, und zwar in methylalkoholischer Lösung langsamer als in wässeriger, und in alkoholischer noch langsamer; je hochprocentiger der Alkohol ist, desto grössere Verzögerungen treten unter sonst gleichen Umständen ein. Für Lösungen von 0,2215 g Anhydrid zu 100 ccm in absolutem und 50 procentigem Alkohol ist $A = 103,38$ und 106,68, $E = 62,42$ und 56,68, also der Rückgang $R = 40,96$ und 50,00; für Lösungen von 1,1422 Hydrat zu 100 ccm in absolutem und 50 procentigem Methylalkohol $A = 111,96$ und 105,91, $E = 66,79$ und 58,47, $R = 45,17$ und 47,44; für Lösungen von 0,9580 g Anhydrid zu 100 ccm in absolutem Methylalkohol $A = 101,52$, $E = 62,14$, $R = 39,38$; für Lösungen von 1,0184 g Anhydrid zu 100 ccm in Methylalkohol von 75, 50, und 25 Proc. $A = 106,28$, 102,06, und 101,55, $E = 58,07$, 54,01, und 52,84, $R = 48,21$, 48,05, 48,71. Aus den vier letzten Fällen leiten sich als Geschwindigkeits-Constanten ab $C = 4,95$, 8,03, 17,52, und 28,80; proportional dem Wasserzusatze steigt also C, während E entsprechend sinkt. Optisch-inactive Stoffe, der methylalkoholischen Lösung zugesetzt, verzögern häufig den Rückgang und erhöhen E etwas; für 0,9580 g Anhydrid zu 100 ccm findet man z. B. $A = 101,52$, $E = 62,14$, $R = 39,18$, $C = 4,95$, dagegen für

			A	E	R	C
0,8504 Anhydrid	+ 0,2725 Diphenylamin	.	100,65	60,75	39,90	1,11
0,9615 „	+ 0,1543 Naphtalin	. . .	103,44	61.86	41,58	1,77
1,0210 „	+ 0,1525 Phenol	. . . . .	105,15	63,11	42,04	2,54
0,8495 „	+ 0,3072 Succinimid	. . .	101,75	60,38	41,37	0,85
1,0600 „	+ 0,1136 Harnstoff	. . . .	103,64	62,08	41,56	5,24

Ein steigender Gehalt an Aceton hemmt den Rückgang ähnlich wie ein solcher an Alkohol. Birotation tritt auch in absoluter Acetonlösung auf; man findet für 0,0361 g Anhydrid in 100 ccm, bei $t = 70$ und 11520, $\alpha_D = +88{,}08$ und 67,59, für 0,0438 g, bei $t = 90$ und ∞, $\alpha_D = +86{,}76$ und 66,21, und für 0,0535 g, bei $t = 90$, $\alpha_D = +65{,}79^0$. Lösungen von 1,8550 g Anhydrid in 100 ccm Aceton von 25, 50 und 75 Proc. ergaben:

$t =$	10	15	25	30	55	75	∞
$\alpha_D =$	87,47	85,78	83,88	81,75	76,75	73,80	54,57
	90,19	88,92	87,28	85,81	83,37	80,88	56,41
	90,68	89,78	89,61	89,42	87,89	86,44	58,47

Säuren wirken in einigermaassen grossen Mengen bei gewöhnlicher Temperatur so rasch ein, dass C nicht mit Sicherheit messbar ist; bei 3° wurde für wässerige Lösungen mit 4,5 und 9,0 g Anhydrid in 100 ccm, die für sich $C = 8{,}37$ und 10,14 ergaben, gefunden:

4,5 g Anh.	1/10-n-HCl und -H_2SH_4 (0,3645 und 0,4903 g) . .	$C = 35{,}08$ und 29,29
	4/10-n-HCl und -H_2SO_4 (1,4580 und 1,9612 g) . .	$C = 102{,}31$ und 88,45
	4/10-n-Oxalsäure (2,5200 g)	$C = 40{,}26$
9 g Anh.	4/10-n-HCl und -H_2SO_4 (1,4580 und 1,9612 g) . .	$C = 105{,}63$ und 81,77
	4/10-n-Oxalsäure (2,5200 g)	$C = 39{,}25$

Als Verhältnisszahlen für die Erhöhung von C durch die Gegenwart der Säuren berechnen sich hieraus:

Wasser	1	1	1
Salzsäure	4,19	12,22	10,41
Schwefelsäure	3,50	10,57	8,06
Oxalsäure	—	4,81	3,87,

es erscheint demnach C als durch den Affinitäts-Coëfficienten der Säure bedingt.

Weitere Messungen, unter Anwendung kleinerer Säuremengen, nahm TREY an Lösungen vor, deren Gehalt in 100 ccm 2,25 g oder 9 g war (a und b); es betrug α_D^{25}:

	$t =$	15	25	35	45	55	65	∞
a	Wasser allein	95,56	87,33	82,22	78,22	74,44	72,22	50,67
	„ + 0,1822 g HCl .	83.33	73,33	66,00	61,73	58,22	55,11	50,44
	„ + 0,2451 g H_2SO_4	93,78	86,67	80,67	75,11	69,56	65,11	50,00

	t =	15	25	35	45	55	65	∞
b	Wasser allein	94,17	86,39	80,17	74,61	69,89	66,22	50,78
	„ + 0,3645 g HCl .	82,50	67,06	59,06	56,28	54,61	53,61	50,56
	„ + 0,4903 g H_2SO_4	84,06	68,72	61,78	57,50	55,17	53,72	50,72

In methylalkoholischer Lösung von 25 Proc., enthaltend 0,9240 g Anhydrid bezw. 1,0164 g Hydrat nebst je 0,0729 g HCl, ergab sich α_D^{25} (bei letzterer auf Anhydrid zurückberechnet):

t =	20	25	35	50	∞
α_D^{25} =	89,22	86,39	82,75	76,50	54,48
α_D^{25} =	99,16	98,14	89,89	84,85	55,44

Diese Zahlen lassen erkennen, dass Salzsäure in Lösungen mit 25 Proc. Methylalkohol den Rückgang weniger beschleunigt als in rein wässeriger, und der Schluss liegt nahe, das jener in absolut methylalkoholischer Lösung ein noch viel langsamerer sein müsse; in Wirklichkeit verschwindet aber die Drehung solcher Lösungen von Anhydrid und Hydrat auf Zusatz von Salzsäure rasch vollständig; Näheres über die Art dieses Vorganges ist jedoch bisher nicht bekannt.

Den Einfluss schwacher Säuren lassen folgende (provisorische) Bestimmungen ersehen, denen wässerige Lösungen zu Grunde liegen, die 9 g Anhydrid nebst 0,6 g Essigsäure, 0,7 g Propionsäure, Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung, und 1,38 g Kakodylsäure enthalten:

t =	15	25	35	45	55	65	∞
α_D^{25} =	95,83	88,50	81,67	77,33	72,39	68,72	51,83
α_D^{25} =	96,22	88,78	81,83	77,22	72,61	69,09	51,56
α_D^{25} =	97,67	88,17	82,78	78,06	75,00	73,44	(Trübung)
α_D^{25} =	93,61	83,78	75,94	70,83	66,11	63,89	52,78

Die Kakodylsäure beschleunigt also den Rückgang relativ erheblich, während die übrigen Säuren verzögernd wirken, allerdings mit Beträgen, die nach OSAKA schon innerhalb der Fehlergrenzen derartiger Versuche liegen (Z. Ph. 35, 703); TREY glaubt, dass hierbei Veränderungen des Lösungsmittels im Spiele sind, wie sie auch die Gegenwart neutraler Körper bewirkt, z. B. die von 17,1 g Rohrzucker:

t =	15	25	35	45	55	65	∞
α_D^{25} =	97,67	91,56	84,00	79,72	75,17	70,44	50,56

Neutralsalze, einer wässerigen Lösung von 2,25 g Anhydrid in nachstehenden Mengen zugesetzt, beeinflussen α_D^{25}, wie folgt:

	t = 15	25	35	45	55	65	∞
0,2925 g NaCl	96,00	90,00	84,44	80,44	76,67	74,89	51,11
0,3550 g Na_2SO_4	91,11	81,11	74,44	67,56	61,56	56,67	50,44
0,4100 g Natrium-Acetat	93,78	82,22	74,22	67,11	62,00	59,78	51,56
0,5056 g KNO_3	89,78	81,56	75,33	70,89	65,56	61,56	51,78
0 8301 g KJ	96,67	87,11	80,00	74,22	68,67	65,56	52,22
0.2675 g NH_4Cl.	73,11	68,44	64,89	62,22	60,00	58,22	49,56
0.3800 g Ammoniumsulfocyanid . . .	91,56	84,22	77,11	77,11	66,00	63,78	49,33
0,5200 g $BaCl_2$	97,56	89,33	81,56	74,44	70,89	68,22	52,67
0,2383 g $MgCl_2$	58,89	52,22	—	—	—	—	50,44
0,3005 g $MgSO_4$	64,89	56.00	53.78	—	—	—	50,67
0,2227 g $AlCl_3$	92,00	80,00	73,78	67,56	62,67	58,89	51,11
0,8100 g Bleiacetat . . .	91,11	80,44	72,00	67,11	64,44	62,22	52,67
0,6775 g $HgCl_2$	89,78	81,56	74,44	68,89	64,44	60,00	51,78
0,9150 g CdJ_2	95,56	86,67	79,44	72,22	66,67	61,56	51,78

Es fördern also sämmtliche Salze den Rückgang, und die stark dissociirten Magnesiumsalze, — falls nicht, wie OSAKA annimmt (Z. Ph. 35, 671) Versuchsfehler unterlaufen sind —, sogar mehr als die äquivalenten Mengen der freien Säuren; eine Ausnahme macht nur das Kochsalz, das in $^1/_{20}$-, $^1/_{10}$- und $^1/_5$-n-Lösung auf Lösungen mit 2,25 und 9 g Anhydrid in 100 ccm stets verzögernd wirkt, und das Natriumsulfat, das zwar in $^1/_{20}$-n-Lösung den Rückgang einer Lösung mit 2,25 g Anhydrid in 100 ccm beschleunigt, dagegen in $^1/_{20}$- und $^1/_{10}$-n-Lösung den einer Lösung mit 9 g in 100 ccm verlangsamt:

	t = 15	25	35	45	55	65	∞
9 g + 0,2925 g NaCl . .	96,83	89,61	83,22	77,89	73,06	69,44	51,11
„ + 0.5850 „ . .	97,33	89,89	83,72	78,50	73,22	69,61	51,67
„ + 1,1700 „ . .	97,11	89,72	83,33	78,06	73,61	70,72	52,22
„ + 0,3550 g Na_2SO_4 .	97,06	90,28	83,50	78,17	73,50	68,78	51,39
„ + 0,7100 „ .	95,94	87,94	80,67	75,00	70,28	67,94	51,50

Für Lösungen von 1,0225 g Anhydrid zu 100 ccm in absolutem Methylalkohol ergaben Zusätze von Jodiden:

0,9150 g CdJ_2	85,87	78,63	73,15	68,46	65,13	63,18	62,20
0,8301 g KJ	99,88	96,78	94,29	92,58	90,87	88,70	61,51

Jodkalium wirkt also hier stärker beschleunigend als in wässeriger Lösung, obwohl der Methylalkohol als solcher den Rückgang stark verzögert; auch ist der Endwerth für Jodkalium, und in etwas stärkerem Maasse der für Jodcadmium, in dieser Lösung höher als in wässeriger, und der für Jodcadmium auch höher als jener, der dem für sich in absolutem Methylalkohol gelösten Anhydride zukommt, d. i. + 62,13°.

Den Einfluss der Alkalien und alkalisch reagirenden Verbindungen prüfte TREY an einer wässerigen, in 100 ccm 2,25 g Anhydrid enthaltenden Lösung, zu der nachstehende Zusätze erfolgten:

$t =$	15	1440	2880	48960	50400	93600
0,2000 g NaOH	52,67	36,67	26,01	15,11	—	0,44
0,0850 g NH_3	52,22	49,56	—	—	—	44,89
0,2650 g Na_2CO_3	51,78	50,67	—	—	50,44	—

$t =$	15	25	35	45	55	65	∞
0,2100 g $NaHCO_3$	86,67	76,00	67,11	60,89	55,56	52,22	51,11
0,3256 g KCN	54,22	51,11	48,67	47,11	32,67	28,22	26,67 [1]

Eine Lösung von 2,4750 g Hydrat zu 100 ccm ergab, auf Anhydrid zurückberechnet, die Werthe:

$t =$	15	35	1190	1460	10080
0,2000 g NaOH	48,44	48,22	37,33	35,11	6,22.

Soda beseitigt also die Birotation sehr rasch und ohne jene tiefgreifende chemische Veränderung, die unter dem Einflusse der übrigen Alkalien statthat, und beim Natron sowie beim Cyankalium die Drehung bald fast vollständig zum Verschwinden bringt.

Setzt man wässerigen Lösungen von 9 g Anhydrid nebst 0,3645 g HCl oder 0,4903 g H_2SO_4 (s. oben) ausserdem auch noch Kochsalz oder Natriumsulfat zu, so ergeben sich folgende Zahlen:

$t =$	15	25	35	45	55	65	∞
0,5850 g NaCl	81,83	66,67	59,00	55,00	54,33	53,33	52,39
1,7100 g „	82,78	68,44	60,28	56,78	55,11	54,00	52,67
0,7100 g Na_2SO_4	86,67	72,78	63,89	58,78	56,00	55,83	51,94
1,4200 g „	88,06	73,44	67,67	61,50	57,89	56,67	52,61.

Natriumsulfat, in grösserer Menge zur Schwefelsäure gefügt, vermindert also die durch diese bewirkte Beschleunigung des Rückganges, und ebenso verhält sich Chlornatrium in grösserer Menge gegen Salzsäure, während es in kleiner Menge die Beschleunigung noch fördert, was sich der Theorie gemäss nicht begreifen lässt. Nach OSAKA (Z. Ph. 35, 705) handelt es sich vielleicht auch hier um Versuchsfehler; TREY macht aber geltend, dass analoge unerklärliche Differenzen auch hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeiten (s. oben) der Lösungen obwalten, indem z. B. Salze, deren Gemische eine verringerte Leitfähigkeit

[1]) Die drei letzten Werthe für $t = 1440, 5760, 56160$.

zeigen, dennoch in diesem Gemische den Drehungsrückgang stärker fördern als jedes für sich. So z. B. ergiebt eine Lösung von 2,25 g Anhydrid nebst 0,2 g NaOH einerseits (a) noch mit 0,2925 g NaCl, andererseits (b) noch mit 0,3550 g Na_2SO_4 versetzt:

$t =$	15	35	350	1090	1280	14420
a) $\alpha_D^{25} =$	52,22	51,78	—	38,89	—	—1,78
b) $\alpha_D^{25} =$	53,33	—	45,50	—	33,33	1,56

Offenbar kommen also ausserordentlich verwickelte, und zur Zeit in ihren Einzelheiten noch nicht völlig übersehbare Verhältnisse in Frage, bei denen der Dissociationsgrad der Zusätze und die Wirkung der Wasserstoff- bezw. Hydroxyl-Ionen eine Hauptrolle spielen.

Um aber auch in dieser Hinsicht soweit als thunlich zu quantitativen Einsichten zu gelangen, suchte OSAKA (Z. Ph. 35, 661) aus den Ergebnissen der TREY'schen Versuche, die er theilweise wiederholte, ergänzte, und nach verschiedenen Richtungen hin erweiterte, allgemeine Regeln abzuleiten. Der Verlauf des Drehungs-Rückganges in wässeriger Lösung entsprach auch hier dem Gesetze für Reactionen erster Ordnung (Z. Ph. 35, 673), und als Geschwindigkeits-Constante bei 20° ergab sich $k = 0{,}0104$, oder wenn mit natürlichen Logarithmen gerechnet wird, $k = \frac{0{,}0104}{0{,}4343}$. Bei der Einwirkung von Basen erfolgt der Geschwindigkeits-Rückgang proportional der Concentration der Hydroxyl-Ionen, und zwar so genau, dass hiernach selbst für sehr schwache Basen (Anilin, Pyridin, Pikolin) die Dissociations-Constante, und für Diamine sogar der Einfluss beider Dissociations-Stufen bestimmt werden kann (Z. Ph. 35, 693 und 695); gar zu schwach dissociirte Basen, z. B. Dimethylpyron, lassen hingegen keine Einwirkung mehr erkennen (WALDEN, B. 34, 4190). Für Säuren geschieht der Geschwindigkeits-Rückgang sehr annähernd proportional der Quadratwurzel aus der Concentration der Wasserstoff-Ionen, deren Wirkung also, wie auch besondere Versuche mit den Haloidsäuren erwiesen (Z. Ph. 35, 699), viel schwächer ist als jene der Hydroxyl-Ionen. Ein Zusatz von Neutralsalzen endlich scheint die Wirkung der Hydroxyl-Ionen zu beschleunigen, die der Wasserstoff-Ionen aber kaum zu verändern; doch sind bindende Schlüsse allgemeiner Art auf diesem Gebiete noch kaum sicher zu ziehen.

Wie leicht begreiflich, ist das merkwürdige Auftreten höherer oder niedrigerer Drehungen, dessen verschiedene Erscheinungs-

formen, die im Vorhergehenden (bei der Arabinose, Xylose, Rhamnose etc.) schon wiederholt erwähnt wurden, sich nach TOLLENS zweckmässig unter dem Gesammtnamen der „Multirotation“ zusammenfassen lassen, schon seit seinem ersten Bekanntwerden Gegenstand mannigfacher Erklärungsversuche geworden, die aber vorzugsweise nur den am häufigsten beobachteten der einschlägigen Fälle, die Birotation der Glykose, betrafen, während sie den übrigen zumeist keine oder keine genügende Aufmerksamkeit schenkten, und dadurch mehr oder minder einseitig verblieben.

BIOT (Mém. 15, 838) deutete das Sinken der hohen Anfangsdrehung entweder auf einen allmählichen Zerfall der zunächst in der Lösung vorhandenen complicirten Krystall-Moleciile, — eine Theorie, die neuerdings WYROUBOFF (C. r. 115, 832), SCHADEE VAN DER DOES (Chz. 25, R. 66), und ROTH (Z. Ph. 43, 552) wieder aufgenommen haben —, oder auf eine Hydratbildung. Nach PASTEUR (C. r. 42, 347) ist in der Lösung, „je nach dem Verhältnisse der gebundenen Wärme“ entweder krystallisirte Glykose vorhanden, oder amorphe, und letztere, die aus ersterer sowohl beim Schmelzen als beim Lösen entsteht, zeigt die geringere Drehung; dass das Lösen ebenso wie das Schmelzen wirken müsse, ist auch die Ansicht DUBRUNFAUT's (C. r. 42, 739), denn da ohne Schmelzung dargestelltes Anhydrid die hohe Rotation zeigt, so kann durch Anhydridbildung nur dann eine Verminderung der Drehung erzielt werden, wenn gleichzeitig Schmelzung, oder eine dieser gleichwerthige Veränderung erfolgt. Nach BÉCHAMP (C. r. 42, 640 und 896; A. ch. III, 48, 499; Bl. III, 9, 401 und 511) vermag das Glykose-Anhydrid in zwei Formen aufzutreten, je nachdem man es mit Schmelzung bei 100°, oder ohne Schmelzung unterhalb 100° darstellt; die erste Form ist amorph, schmilzt leicht bei 100°, besitzt die kleinere constante Drehung, und löst sich in Wasser ohne directe und unmittelbare Hydratbildung; die zweite Form schmilzt erst weit über 100°, löst sich in Wasser unter sofortiger Bildung des krystallinischen, birotirenden Hydrates, und geht dann, unter allmählicher Wasserabspaltung, in die erste Form über. Auch nach TOLLENS (B. 26, 1799) löst sich die höher schmelzende Anhydridform in Wasser unter Hydratbildung, wobei die Temperatur erst sinkt und dann wieder etwas steigt, während beim Lösen des Hydrates die Temperatur zwar auch etwas fällt, nachher aber sich nicht wieder erhöht; die Birotation muss hiernach durch

eine allmählich eintretende Dissociation des anfangs entstehenden Hydrates bedingt sein. Nach ERDMANN (J. pr. 1855, 672) hängt das Wesen der Birotation mit der Fähigkeit der Glykose zusammen, in zwei Modificationen aufzutreten, einer krystallinischen und einer amorphen; nur die erstere zeigt Birotation, die letztere aber, die man, wie TREY (Z. Ph. 18, 193) bestätigte, auch durch Eindampfen einer alkoholischen Traubenzuckerlösung auf dem Wasserbade erhält, giebt sogleich die normale Drehung, und es muss daher die krystallinische Modification, wenn sie sich in Lösung befindet, langsam in die amorphe übergehen. Hiermit stimmt es überein, dass zwar z. B. wasserfreie, aus absolutem Alkohol krystallisirte Glykose Birotation besitzt, nicht aber das durch Schmelzen gewonnene Anhydrid, oder überhaupt geschmolzener Traubenzucker (SCHMIDT, A. 119, 95; HAMMERSCHMIDT, Z. 40, 954). Der in Lösung befindliche amorphe, niedrig drehende Zucker kann, nach HESSE (B. 15, 2349), durch Einrühren einiger fertiger Krystalle umgelagert, und wieder in die krystallinische und birotirende Modification verwandelt werden.

HAMMERSCHMIDT, und in mancher Hinsicht mit ihm übereinstimmend auch MULLER (C. r. 118, 425), erklärten die eigentliche Multirotation für eine physikalische Erscheinung, veranlasst durch den Zusammentritt von Molecülen zu Molecülcomplexen krystallinischer und optisch-activer Bauart; die beim Erhitzen oder Verdünnen von Lösungen wahrnehmbaren Multirotations-Erscheinungen sollten hingegen auf chemischen Vorgängen beruhen, z. B. auf Hydrat- und Anhydrid-Bildung. Die Umwandlung der Drehungen wäre hiernach ein ausserordentlich verwickelter, durch das Nebeneinandergehen mehrerer physikalischer und chemischer Reactionen bedingter Vorgang.

FISCHER (B. 23, 2626) glaubte die Ursache der Birotation darin zu finden, dass sich wasserfreier Traubenzucker erst als $C_6H_{12}O_6$ löse, dann aber allmählich, unter Addition von einem Molecül Wasser, in den siebenwerthigen Alkohol $C_6H_{14}O_7$ übergehe, dem die schwächere, aber erst nach völliger Vollendung der Reaction constant bleibende, niedrigere Drehung zukomme; BROWN und PICKERING meinen dies ebenfalls, und denken an einen Uebergang der $-C{<}^{H}_{O}$ in eine $-C{<}^{H}_{(OH)_2}$-Gruppe (C. 97 b, 169). Dieser, übrigens schon von früheren Forschern aufgestellten Hydrat-Theorie, der sich RAYMAN's Ansicht von der Fortdauer der Birotation in absolut alkoholischer Lösung in Folge Bildung eines

Alkoholates (B. 21, 2051) passend zugesellt, schliesst sich auch JACOBI an (A. 272, 170; N. Z. 29, 271), sowie auf Grund seiner, weiter unten noch zu besprechenden Untersuchungen, STOLLE (Z. 51, 335); JACOBI erklärt die Birotation durch die Existenz von Verbindungen zwischen dem gelösten Körper und den Lösungsmitteln, also von Hydraten, Alkoholaten, u. s. f., denen andere Drehungen zukommen, als dem ursprünglichen Stoffe selbst. Die Thatsache, dass frisch bereitete Lösungen von Glykose (und anderen Zuckerarten) mit manchen Mitteln, z. B. mit Phenylhydrazin, viel rascher und vollständiger reagiren als längere Zeit gestandene, lässt sich seines Erachtens nach ebenfalls am besten durch die Annahme einer Veränderung der anfänglich freien Aldehydgruppe deuten, und dies gereicht der entwickelten Hypothese in gewissem Grade zur Stütze.

Keine der bezeichneten Anschauungsweisen ergab jedoch eine wirklich befriedigende Erklärung der Birotation. Die Theorie von PASTEUR und ERDMANN lässt es unklar, wie man sich das Amorphwerden der Glykose beim Lösen, — das übrigens auch WULFF (Z. 38, 228) ganz allgemein voraussetzt —, vorzustellen habe, und inwiefern erhöhte Temperatur und Zusatz von Säuren beschleunigend, Zusatz von Alkohol oder Methylalkohol aber verzögernd auf diese Umwandlung einwirken müsse; auch zeigt amorpher, als Anhydrid oder Hydrat geschmolzener Traubenzucker, sogleich kalt gelöst, nicht sofort die normale Drehung $\alpha_D = +52{,}5^0$, sondern etwa die Rotation $\alpha_D = +59^0$, die erst nach ungefähr 24 Stunden auf $52{,}5^0$ zurückgeht (TANRET, Z. 45, 704). Der zuerst von BIOT vorgebrachten Lehre von den Molecülcomplexen widersprechen die Beobachtungen von BROWN und MORRIS (N. 57, 196) sowie von ARRHENIUS (Z. Ph. 2, 500), denen gemäss auch die birotirende Glykose die Moleculargrösse $C_6H_{12}O_6$ besitzt, die beim Sinken der Birotation keinerlei Veränderung erleidet; nach HAMMERSCHMIDT's Modification dieser Lehre, auf deren Einzelheiten hier nicht eingegangen werden kann, müssten ferner neun Modificationen des Traubenzuckers möglich sein, was durch die Erfahrung nicht bestätigt wird. Die Annahme von BÉCHAMP und TOLLENS setzt, wie schon ERDMANN und später OSTWALD (Z. Ph. 12, 799) hervorhoben, voraus, dass eine stabile Verbindung zunächst freiwillig in eine instabile übergehe, um sich unter unveränderten Bedingungen wieder rückwärts in die stabilere Form zu verwandeln; auch klärt sie den Zusammenhang zwischen den optischen und calorischen Erscheinungen nicht

genügend auf. Der Hydrat-Theorie FISCHER's, RAYMAN's und JACOBI's wieder steht es entgegen, dass, wie bereits SCHMIDT nachwies, auch die krystallisirten Hydrate der Glykose (und anderer Zuckerarten) Birotation zeigen, was offenbar nicht der Fall sein dürfte, wenn die einfache Anlagerung von Wasser das bedingende Moment für das Verschwinden der höheren Drehung wäre; daher hat sich JACOBI z. B. bei der krystallisirten Rhamnose schon zu einer secundären Hypothese veranlasst gesehen, nämlich zur Annahme complicirterer Hydratbildung. Die Grösse der von PERKIN (Pr, S. 17, 256) ermittelten magnetischen Drehung der Glykose ist ebenfalls mit der Hydrattheorie nicht vereinbar. Endlich spricht das Auftreten der Birotation in alkoholischen und methyl-alkoholischen Lösungen, und die Beeinflussung der Grösse und Geschwindigkeit des Rückganges durch verschiedene Zusätze, auch nicht für das Vorhandensein besonderer, im Uebrigen bisher nicht näher bekannter Alkoholate (TREY, Z. Ph. 18, 193).

Da nun nach TREY (Z. Ph. 22, 424) auch die elektrische Leitfähigkeit beim Sinken der Birotation so gut wie constant bleibt, und Veränderungen der Concentrationen und Brechungsindices, wie sie STOLLE aus seinen Versuchen (s. unten) ableitete, nach GUYE und KÖNIG nicht statthaben (Chz. 19, 1032), so blieben alle Versuche, die Birotation auf physikalische Ursachen zurückzuführen, völlig ergebnisslos.

Dass die Birotation auf einer Verschiebung der Atomanordnung im Molecül beruhen könnte, vermuthete bereits DUMAS, doch ist sein Hinweis, dass die vermittelst schwacher Agentien (z. B. Enzymen) dargestellte Glykose sogleich die normale Drehung zeige, irrthümlich, da O'SULLIVAN und THOMPSON nachwiesen, dass sich Traubenzucker, durch Invertin aus Saccharose gewonnen, bezüglich seiner optischen Eigenschaften in keiner Hinsicht von gewöhnlicher Glykose unterscheide (N. 62, 95).

VAN 'T HOFF gelangte zur Annahme, dass vielleicht dem Traubenzucker ursprünglich eine Form mit äthylenoxydartiger Bindung zukomme, die durch vorübergehende Anlagerung und Wiederabspaltung von Wasser in die Aldehydform übergehe, und dass hierbei auch die Rotation Veränderungen unterliege; doch stehen auch dieser Anschauungsweise, die neuerlich, unter gewissen, hauptsächlich dem Verhalten des Milchzuckers (s. diesen) angepassten Modificationen, HUDSON wieder aufgenommen hat (Z. Ph. 44, 487), Schwierigkeiten entgegen (siehe weiter unten), u. a. das Auftreten der Birotation auch in absolut alkoholischen,

methylalkoholischen, und Aceton-Lösungen, obwohl es andererseits wieder zu ihren Gunsten spricht, dass Verbindungen des Traubenzuckers, wie das Methyl-, Aethyl-Glykosid, u. s. f., in denen man keine Aldehydgruppe mehr anzunehmen pflegt, auch keine Birotation mehr aufweisen.

Die Vermuthung endlich, dass die Birotation stereochemischen Veränderungen zuzuschreiben sei, sprach zuerst LIPPMANN aus[1]), indem er darauf hinwies, dass, falls der Traubenzucker auch in freiem Zustande eine äthylenoxydartige Constitution im Sinne von SKRAUP und TOLLENS besitzen sollte (s. unten), dieser in Folge der Asymmetrie eines fünften Kohlenstoffatomes zwei stereoisomere Formen entsprächen, deren einer, mit der geringeren Drehung begabten, die sog. „bevorzugte Lage", und daher auch die grössere Beständigkeit zukäme (B. 29, 203). Diese Vermuthung, die bald darauf in selbständiger Weise auch LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN äusserten (B. 28, 3081), und der sich TREY (Z. Ph. 18, 193), LOWRY (Pr. S. 15, 25; 19, 156), und andere Forscher ebenfalls anschlossen (s. unten), wurde zur Gewissheit erhoben, als es TANRET gelang, die Glykose in drei krystallisirten Formen mit den Drehungsvermögen $+106^0$, $+52{,}5^0$, und $+22{,}5^0$ darzustellen, und die Bedingungen für deren wechselseitige Umwandlungen zu ermitteln.

Vorerst muss also angenommen werden, dass der freie Traubenzucker in drei Modificationen, vermuthlich einer aldehyd- und zwei äthylenoxyd-artigen, bestehen kann (worauf weiter unten näher einzugehen sein wird), und dass das Auftreten der hohen Drehung mit dem der α-Glykose zusammenhängt, und der Rückgang dieser Drehung mit dem Uebergange der α- in die β-Glykose. Nicht erklärt ist hiermit freilich, wieso und unter welchen Bedingungen diese Umlagerung zu Stande kommt, warum ihr Rückgang, den bereits das Wasser allein bewirkt, durch Säuren, Alkalien, und Salze in so verschiedener Weise modificirt wird (LOWRY, Pr. S. 19, 156), oder warum schon Spuren Ammoniak die hohe Drehung zum sofortigen Verschwinden bringen; denn Deutungen, wie z. B. die von BROWN und PICKERING (S. 71, 756), dass das Ammoniak sich vorübergehend mit einer ad hoc veränderten Atomgruppe des Traubenzuckers verbinde, deren Veränderung es aber selbst wieder beschleunige, sind doch nichts weiter als hypothetisch verbrämte Tautologien.

---

[1]) s. die zweite Auflage dieses Werkes (1895), S. 130, 990, 992.



Die moleculare magnetische Drehung der Glykose bestimmte PERKIN zu 6,723 (S. 81, 177).

Dass die Rotations-Dispersion des Traubenzuckers mit der des Quarzes fast völlig übereinstimme, ist bereits oben erwähnt worden. Angaben über die moleculare Dispersion und Refraction machten GLADSTONE (S. 59, 589), sowie GUYE und KÖNIG (Chz. 19, 1032), welche Letzteren nachwiesen, dass die Birotation mit keiner Veränderung des Brechungsindex verknüpft sei, die Hydrat-Theorie demnach auch in dieser Hinsicht keine Bestätigung finde. Zu der entgegengesetzten Schlussfolgerung kam STOLLE (Z. 51, 335); folgende Tabelle giebt seine Zahlen für Glykoseanhydrid wieder, die sich auf je zwei Beobachtungen der wässerigen Lösungen (10 Minuten und 24 Stunden nach der Herstellung) beziehen, wobei c die Concentration angiebt, $sp\,\frac{17{,}5}{4}$ das specifische Gewicht, E den Brechungsexponenten für das gelbe Licht der Linie D, und Q den Quotienten $\frac{c}{E - 1{,}33310}$, der den Zusammenhang von E mit c zu übersehen gestattet, und in dem 1,33310 den Brechungsexponenten für reines Wasser bedeutet:

c		$sp\,\frac{17{,}5}{4}$		E		Q	
0,9967	0,9967	1,00215	1,00215	1,33465	1,33473	0,00155	0,00163
2,0013	2,0013	1,00624	1,00626	1,33588	1,33605	0,00135	0,00147
4,0021	4,0022	1.01383	1,01386	1,33873	1,33890	0,00146	0,00141
8,0058	8,0059	1,02879	1,02881	1,34448	1,34456	0,00142	0,00143
12,0252	12,0257	1,04413	1,04417	1,35017	1,35026	0,00142	0,00142
15,9976	15,9990	1,05882	1,05891	1,35572	1,35581	0,00141	0,00148
19,9896	19,9915	1,07384	1,07394	1,36128	1,36164	0,00141	0,00142
25,0168	25,0193	1,09259	1,09270	1,36825	1,36863	0,00141	0,00142

Aus diesen Befunden folgert STOLLE, dass für alle Lösungen, besonders aber für die concentrirten, c, $sp\,\frac{17{,}5}{4}$, und ziemlich gleichmässig mit c auch E, ansteige. Das specifische Brechungsvermögen, nach der Formel $n\left(D\,\frac{17{,}5}{4}\right) = \frac{n^2-1}{n^2-2}\cdot\frac{1}{sp}$ berechnet, ergiebt sich, für $c = 0{,}9967$ bis $25{,}0168$, im Mittel zu 0,20614 bezw. 0,20622, wenn man die Beobachtungen nach 10 Minuten bezw. 24 Stunden zu Grunde legt; die Erhöhung beträgt also

binnen 24 Stunden 0,00008. Da die Hydrat-Theorie der Birotation derlei Veränderungen in den Eigenschaften der Lösungen erwarten lässt, so sieht STOLLE sie als durch seine Zahlen gestützt an; die Erkenntniss von der Unwahrscheinlichkeit dieser Hydrat-Theorie erweckt daher umgekehrt Bedenken betreffs der Genauigkeit der STOLLE'schen Beobachtungen, die in verschiedener Hinsicht Anlass zu Zweifeln geben, und vielleicht durch irgend einen kleinen constanten Fehler beeinflusst worden sind.

Traubenzuckerlösungen sind sehr durchlässig für violette und ultraviolette Strahlen; ein charakteristisches Absorptionsspectrum besitzen sie nicht (SORET, C. r. 97, 314; HARTLEY, N. 54, 270 und C. 87, 118). Nach SPRING soll dies mit der symmetrischen Constitution der ungefärbten Verbindungen in Zusammenhang stehen (R. 16, 1).

3. Verhalten beim Erhitzen und bei der trockenen Destillation.

Während z. B. Mannit und Dulcit unter 1 mm Druck glatt und unzersetzt bei 276 bis 280° destilliren (ersterer sogar sehr leicht), ist der Traubenzucker selbst im vollständigen Vacuum nicht im Geringsten flüchtig (KRAFFT und DYES, B. 28, 2587). Bei gewöhnlichem Drucke über seinen Schmelzpunkt erhitzt, beginnt er sich sofort unter Bräunung zu zersetzen; bei 170° entweicht viel Wasser, und die zurückbleibende gefärbte Masse enthält Glykosan $C_6H_{10}O_5$ (GÉLIS, C. r. 51, 331), einen Körper, der auch beim Erhitzen einiger Glykoside, z. B. Aeskulin, Phloridzin, Salicin, Arbutin, über ihren Schmelzpunkt hinaus, erhalten wird (SCHIFF, B. 14, 303; HABERMANN, M. 4, 773); Glykosan ist nicht süss, zerfliesslich, rechtsdrehend, nicht gährungsfähig, geht beim Kochen mit Wasser und verdünnten Säuren wieder in Glykose über, quillt in Berührung mit absolutem Alkohol auf, ohne sich zu lösen, verliert seine Durchsichtigkeit, und bildet nach einigen Tagen eine grauweisse zerklüftete Masse, die beim Abgiessen des Alkohols rasch schmierig wird und sehr hygroskopisch ist. Ein in Gruppen perlenartiger Kügelchen vom Smp. 60° krystallisirendes Glykosan-Nitrat erhielten WILL und LENZE (B. 31, 68) beim Nitriren des Glykosanes in der bei der Arabinose beschriebenen Art, und anscheinend auch beim Nitriren der Glykose selbst, falls das primäre Reactionsproduct (s. unten) längere Zeit mit dem Säuregemische in Berührung bleibt. Ein Monochloral-Glykosan, $C_6H_9O_4(O.C_2Cl_3)$, entsteht nach MEUNIER (C. r. 122, 142) neben

Chloralose und Dichloral-Glykose (s. unten), wenn man 85 g Chloralhydrat mit 130 ccm Schwefelsäure von 66° Bé. verreibt, 100 g fein gepulverten Traubenzucker zusetzt, nach einigen Minuten in Wasser giesst, den Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt, und die Chloralose und Dichloral-Glykose mit kaltem Alkohol und Aether auszieht; sie bildet weisse Blättchen vom Smp. 225°, ist unlöslich in Wasser und Alkohol, wenig löslich in Aether (in 1000 Theilen), löslich in siedendem Alkohol, und erweist sich gegen Säuren beständig, wird aber von Essigsäure und Zink in ein nicht näher untersuchtes reducirendes Product übergeführt.

Einen isomeren Körper, das β-Glykosan oder Lävoglykosan, $C_6H_{10}O_5$, erhielt TANRET (C. r. 119, 158) bei vierstündigem Erhitzen einiger Glykoside, z. B. Piceïn, Salicin, Coniferin, mit 20 Theilen Barytwasser auf 100° unter Druck, Fällen des Baryts mit Kohlensäure, und Ausziehen des eingedickten Filtrates mit siedendem Essigester. Dieses Glykosan bildet prachtvolle, nach WYROUBOFF (Bl. III, 11, 952) rhombische Krystalle vom Axenverhältnisse $a:b:c = 1{,}0164:1:0{,}5674$, vom specifischen Gewichte 1,59 und vom Smp. 178°, ist im Vacuum sublimirbar, schmeckt süsslich, ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht, in Essigester schwerer löslich (in 24 Theilen), und zeigt in wässeriger Lösung, fast unabhängig von der Temperatur, für $c = 10$ bezw. 50, $\alpha_D = -66{,}5°$ bezw. $-81{,}5°$, in absolut-alkoholischer Lösung für $c = 10$, $\alpha_D = -70{,}5°$, in Essigester-Lösung $\alpha_D = -77{,}5°$. Es wirkt nicht reducirend, ist nicht gährungsfähig, wird durch Invertin und Emulsin nicht verändert und durch heisse verdünnte Säuren langsam in Traubenzucker übergeführt. Bleiessig und ammoniakalischer Bleizucker fällen es nicht; das Trinitrat $C_6H_7(NO_2)_3O_5$ krystallisirt nach WILL und LENZE (B. 31, 68) in glasglänzenden Nadeln vom Smp. 101°, und zeigt in alkoholischer Lösung, für $c = 2{,}4$, die Drehung $\alpha_D^{20°} = -61{,}4°$; das Triacetat $C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5$ bildet nach TANRET Nadeln vom Smp. 108°, und zeigt in alkoholischer Lösung die Drehung $\alpha_D = -45{,}5°$; das Tribenzoat $C_6H_7(C_7H_5O)_3O_5$ ist ein weisses, in Wasser, Alkohol und Aether schwer lösliches Pulver und schmilzt bei 194°.

Bei 200° entweicht aus der Glykose von Neuem Wasser, und unter starkem Aufschäumen tritt völlige Zersetzung ein; im Destillate finden sich: Ameisensäure, Essigsäure, Aldehyd, Aceton, Methyl-Furane, Furan und Furol, unter den massenhaft entweichenden Gasen Kohlensäure, Kohlenoxyd und Methan. In der Retorte bleibt eine braune, kohlige Masse zurück, aus der GÉLIS

(a. a. O.) drei Körper isolirt hat, die er Karamelan, Karamelen und Karamelin nennt, und denen er die Formeln $C_6H_{18}O_9$, $C_{36}H_{50}O_{25}$, und $C_{96}H_{102}O_{91}$ giebt. Das Karamelan ist eine farb- und geruchlose, spröde, sehr hygroskopische Masse, von bitterem Geschmacke; es ist leicht löslich in Wasser (mit goldgelber Farbe) und in Alkohol von 84 Proc., schwer löslich in absolutem Alkohol, und unlöslich in Aether. Es reducirt FEHLING'sche Lösung, kann durch verdünnte Säuren nicht mehr in Glykose zurückverwandelt werden, giebt bei der trockenen Destillation Essigsäure und Furol, und wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt; aus der alkoholischen Lösung fällt Baryt die Verbindung $C_{12}H_{16}O_8 . 2BaO$, Bleizucker $C_{12}H_{16}PbO_9$, ammoniakalischer Bleizucker $C_{12}H_{16}O_8 . 2PbO$. Das Karamelen ist in Wasser leicht, in Alkohol von 84 Proc. und in starkem Alkohol schwer löslich, und unlöslich in Aether; es bildet eine feste, rothe Masse, reducirt FEHLING'sche Lösung, liefert mit Salpetersäure Oxalsäure, und mit Baryt und Bleizucker, auch in wässerigen Lösungen, die Verbindungen $C_{36}H_{48}BaO_{25}$ und $C_{36}H_{48}PbO_{25}$. Das Karamelin endlich ist schwarz und glänzend, unlöslich in kaltem, aber löslich in heissem Wasser, reducirt FEHLING'sche Lösung, und wird durch fast alle Metallsalze leicht gefällt; es besitzt drei Modificationen, eine in Wasser lösliche, eine nicht in Wasser, aber in anderen Reagentien lösliche, und eine ganz unlösliche.

In den alkoholischen Mutterlaugen der Karamel-Bereitung findet sich das, von REICHENBACH (A. 49, 1), VÖLCKEL (A. 85, 74), und POHL (J. pr. I, 82, 148) untersuchte Assamar; man zieht es aus der mit Soda neutralisirten Masse mit absolutem Alkohol aus, reinigt es durch wiederholtes Aufnehmen mit Aether, löst es in Wasser, und trocknet es über Schwefelsäure ein. Es ist ein sprödes, bernsteingelbes Harz, das leicht zu einem zähen, blassrothen Syrupe zerfliesst, sich bei 120° zersetzt, durch ammoniakalischen Bleizucker gefällt wird, und wahrscheinlich die Formel $C_{20}H_{22}O_{11}$ hat; die wässerige Lösung ist neutral, reducirt Kupferacetat und heisse ammoniakalische Silberlösung, und giebt beim Kochen mit Alkalien eine braune Färbung; beim Kochen mit Säuren wird Humussubstanz abgeschieden, und es entweichen Dämpfe von Ameisensäure, sowie deren Methyl- und Aethyläther. Bei mehrjährigem Stehen nimmt die Lösung des Assamars einen süssen Geschmack an, weshalb POHL Rückbildung von Glykose vermuthet. Nach MARGUERITTE findet sich Assamar in der Rübenzuckermelasse (J. fabr. 10, 20); vermuthlich ist es auch mit jener,

in Alkohol und Aether löslichen Substanz identisch, die Hönig durch Erhitzen von Traubenzucker mit Glycerin auf 210° erhielt (Chz. 14, 868), und durch Kochen mit verdünnten Säuren zum Theile in Glykose zurückzuverwandeln vermochte.

Erhitzt man Traubenzucker längere Zeit im geschlossenen Rohre, so bildet sich nach Thénard (C. r. 52, 795) eine Flüssigkeit, die aus der Luft Sauerstoff und Stickstoff absorbirt; unter dem Einflusse dunkler elektrischer Entladung wird nach Berthelot fast kein Stickstoff gebunden (C. r. 126, 671).

Bei der trockenen Destillation von Glykose mit Aetzkalk erhielt Liès-Bodart (C. r. 43, 394) dieselben Producte wie aus Rohrzucker (s. bei diesem); mit Aetzkali entsteht vorwiegend Essigsäure (bei 200 bis 250° bis 33 Proc. und mehr), aber auch Oxalsäure und Kohlensäure, mit Aetznatron fast nur letztere.

Unter gewissen, noch nicht näher bekannten Umständen geht die Glykose, für sich oder mit etwas Wasser einige Stunden auf über 120° erhitzt, in einen bedeutend (drei- bis viermal) höher polarisirenden Körper über, der keine Birotation mehr zeigt, nur $^1/_4$ bis $^1/_3$ des früheren Reductionsvermögens besitzt, bei 130° schmilzt, und durch verdünnte Säuren wieder in Glykose übergeführt wird (Degener, Z. 35, 593); nach Lippmann (Z. 35, 434) erfolgt die Bildung dieses Stoffes nur in neutraler oder schwach saurer Lösung.

4. Verhalten gegen Reagentien.

Wasserstoff. Linnemann, der bei der Behandlung von Invertzucker mit Natriumamalgam die Entstehung von d-Mannit zuerst beobachtete (A. 123, 136), betrachtete anfänglich als Quelle des letzteren nur die Fruktose, und fand hierin die Zustimmung Scheibler's (Z. 24, 328). Spätere Versuche von Dewar (P. M. IV, 39, 345), Bouchardat (C. r. 73, 1008), Kruseman (B. 9, 1465), und Scheibler selbst (B. 16, 3001), bewiesen zwar unzweifelhaft, dass auch aus Glykose Mannit erhalten werden könne, es entstanden aber so viele Nebenproducte, — nach Bouchardat hauptsächlich Aethyl-, Isopropyl-, β-Hexyl-Alkohol und Milchsäure, — und so wenig Mannit (sieben bis acht Proc.), dass Scheibler die Vermuthung aussprach, nicht aus dem Traubenzucker selbst gehe dieser hervor, sondern aus einem durch die Alkalien gebildeten Zersetzungsproducte. Neues Licht über diese Frage wurde durch die Untersuchungen Meunier's (C. r. 111, 49) und Fischer's (B.

23, 2133) verbreitet. Löst man, nach MEUNIER, einen Theil Glykose in zwei Theilen Wasser, und lässt einen Ueberschuss nicht zu fein vertheilten, 2,5 procentigen Natriumamalgams 24 Stunden einwirken, so wird, sobald die Lösung genügend alkalisch ist, und besonders bei öfterem Umschütteln, Wasserstoff reichlich und unter erheblicher Temperatursteigerung (weshalb für gute Kühlung zu sorgen ist) absorbirt, und es entsteht ein gelblicher Syrup, aus dem man, nach entsprechender Reinigung, mittelst Salzsäure und Benzaldehyd die Dibenzal-Verbindung des d-Sorbits, $C_6H_{14}O_6$, fällen kann; dieser also, und nicht der isomere d-Mannit, ist das Product der Reduction, und zwar geben 100 g Glykose 35 bis 40 g Ausbeute. Nach FISCHER entsteht zwar auch Mannit bei der Reduction in alkalischer Lösung, jedoch stets nur wenig und langsam; hält man aber die Lösung stets schwach sauer, und schüttelt oft um, so erfolgt die Reaction sehr rasch (mit 10 g in 12 bis 15 Stunden), und ergiebt keinen Mannit, sondern Sorbit. Da nach LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN in alkalischer Lösung stets eine theilweise Umlagerung der Glykose in Fruktose erfolgt (s. unten), so erklärt sich jenes Verhalten, und die Bildung von Mannit überhaupt, vielleicht aus der primären Einwirkung des Alkalis auf den Traubenzucker.

Mannit soll aus Glykose auch durch elektrolytische Reduction erhalten werden (GUNN, S. ind. 57, 636 und Z. 51, 787; O'BRIEN, Z. 53, 545), doch ist weder diese Reaction noch ihr Product genauer untersucht.

Durch stark reducirende Enzyme thierischer Herkunft, z. B. durch die in den Nieren vorkommenden, lässt sich Glykose nicht in Mannit überführen (ABÉLOUS und GÉRARD, C. r. 129, 164); der im normalen Harn vorkommende Mannit, dessen Menge in 100 Litern etwa 2 g beträgt (DOMBROWSKI, C. r. 135, 244), dürfte daher kein Reductionsproduct der Glykose sein.

Die Wärmetönung beim Uebergange von Glykose in Mannit beträgt + 14,8 Cal. (STOHMANN und LANGBEIN, J. p. II, 45, 305). Die Rückverwandlung von Mannit in Glykose hat sich bisher nicht ausführen lassen, da eine Angabe von LHERMITE (C. r. 34, 114), wonach Mannit sich beim Liegen an der Luft zu Traubenzucker oxydiren soll, keine Bestätigung gefunden hat; weder durch Behandlung mit Salpetersäure, Kaliumpermanganat, Platinmohr u. s. f. (DAFERT, B. 17, 227), noch durch die physiologische Thätigkeit des menschlichen oder thierischen Körpers (FISCHER, C. 87, 1211) lässt sich Mannit in Glykose überführen. Ob die,

bei der Oxydation von d-Sorbit mit Bromwasser entstehende Zuckerart, neben Fruktose auch Traubenzucker enthält, ist aus den Angaben von VINCENT und DELACHANAL (C. r. 111, 51) nicht genügend ersichtlich, MAQUENNE erklärt es jedoch für zweifellos; bei der Oxydation von d-Sorbit mit Hydroperoxyd und Eisenoxydulsalzen erhielten FENTON und JACKSON ebenfalls d-Glykose (S. 75, 1; C. 99, 249).

Ungewiss bleibt es auch vorerst, ob das Vorkommen von Mannit im Honig (nach WIGGERS), im Rübensafte (SCHEIBLER, Z. 24, 309), und in der Melasse (MARGUERITTE, J. fabr. 10, 20; LIPPMANN, B. 25, 3219), sowie das von Sorbit in der Melasse (LIPPMANN, a. a. O.), auf eine Reduction der Glykose zurückgeführt werden kann; einige Schimmelpilze, z. B. Penicillium glaucum, sollen jedoch unzweifelhaft Mannit aus Glykose direct zu bilden vermögen (MÜNTZ, A. ch. V, 8, 60; ROOS, J. ph. V, 27, 405); der sog. Mannit-Bacillus hingegen, den GAYON und DUBOURG in gewissen algerischen Weinen auffanden (Chz. 18, R. 74), giebt, entgegen anfänglichen Behauptungen, nach späteren Versuchen der nämlichen Forscher Mannit nur aus d-Fruktose, während er aus Traubenzucker hauptsächlich Alkohol erzeugt (Chz. 25, R. 248).

Wasser. Durch Erhitzen einer wässerigen Lösung von Traubenzucker im geschlossenen Rohre auf 120 bis 130° erhielt HOPPE-SEYLER (C. 60, 54) einen zerfliesslichen braunen Syrup; bei 200° entsteht ein stark reducirender, nicht gährungsfähiger Körper, und etwas Brenzkatechin, jedoch keine Ameisensäure (MUNK, H. 1, 357). Beim Kochen concentrirter Lösungen wird Kohlensäure entwickelt, und es bilden sich schwach rechtsdrehende Producte, deren Rotation durch Erwärmen mit verdünnten Säuren kaum verändert wird; durch Zusatz von Alkalien oder Kalk wird diese Zersetzung nicht verhindert, sondern im Gegentheile tiefgreifender gestaltet; schon bei 115° wird die Flüssigkeit stark sauer, und nimmt diese Reaction immer wieder an, auch wenn man sie von Zeit zu Zeit neutralisirt (HERZFELD, Z. 40, 277).

Nach DEGENER (D. Z. 19, 1210) entstehen, beim Erwärmen von Traubenzucker mit zehn Procenten Wasser auf 130° unter Rückflusskühlung, dextrinartige Condensationsproducte, deren Rotation bei saurer Reaction der Lösung grösser, bei alkalischer geringer als die ursprüngliche zu sein pflegt, bei längerem Stehen der Lösung aber von selbst wieder bis auf den ungefähren

Anfangsbetrag zurückgeht; das Reductionsvermögen dieser Dextrine ist stets weit geringer als das des Traubenzuckers, und ändert sich bei längerem Stehen der Lösung nicht, oder nur sehr wenig. Systematischere Versuche stellten RAYMAN und SULZ an (Z. Ph. 21, 481): Erhitzt man eine Lösung von 39 g krystallisirtem Traubenzucker in 50 ccm Wasser 3 1/2 Stunden auf 120°, so zeigen sich nur etwa 20 Proc. der Glykose zersetzt, und es findet sich nur Furol vor, aber weder Säure, noch Humus, noch stark rechtsdrehende Substanz; bei 140° erhält man viel Furol, keine Säure, und etwas Humussubstanz $C_{24}H_{22}O_{11}$, offenbar ein Product der Deshydratation; bei 150° entstehen Spuren, bei 160° schon 0,4 Proc. Ameisensäure nebst 11 Procent eines auch schon an Sauerstoff ärmeren Humusstoffes $C_{24}H_{20}O_9$; bei 180° verbleiben nur mehr etwa 20 Proc. der Glykose, und gemäss der Gleichung $4\,C_6H_{12}O_6 = C_{23}H_{18}O_8 + H.COOH + 14\,H_2O$ werden Ameisensäure und schwarze Humussubstanz abgespalten, deren wässerige Auszüge bei der Destillation noch mehr Ameisensäure und Furol liefern.

Der beim Caramelisiren des Malzes und der Bierwürze auftretende Farbstoff entsteht, entgegen älteren Angaben, nicht aus d-Glykose, und auch nicht aus Fruktose, sondern aus Dextrinen, die der Maltose nahe zu stehen scheinen (PRIOR, Chz. 27, R. 166).

Eine Angabe von ROSIN (Chz. 27, R. 172) über theilweise Umlagerung von d-Glykose in d-Fruktose beim längeren Erhitzen der wässerigen Lösung bedarf erst der weiteren Bestätigung.

Oxydationsmittel; Reductions-Erscheinungen. Beim Stehen an der Luft, besonders im Sonnenlichte, soll die Glykose ein Peroxyd bilden (BACH, C. r. 124, 951), über dessen Natur aber bisher nichts Näheres bekannt ist. Leitet man Sauerstoff durch eine heisse alkoholische Lösung von Traubenzucker, so phosphorescirt sie (HOPPE-SEYLER), und diese Erscheinung zeigt sich, obwohl schwächer, auch schon bei der langsamen Oxydation einer Lösung von Glykose in alkoholischem Kali an der Luft (RADZISZEWSKI, B. 10, 70); nach MAUMENÉ entsteht hierbei anfangs Glykonsäure (s. unten), später Hexepinsäure (s. bei Rohrzucker), Ameisensäure, und Kohlensäure. Ozon verbrennt die Glykose in alkalischer, nicht aber in rein wässeriger Lösung vollständig zu Kohlensäure, Ameisensäure und Wasser (GORUP-BESANEZ, A. 125, 207). Hydroperoxyd bewirkt Oxydation unter Kohlensäure-Entwickelung, die aber nur sehr langsam und unvollständig vor sich geht (WURSTER, C. 87, 1193; B. 22, R. 145); für reines Hydroperoxyd fanden dies auch CROSS, BEVAN und SMITH bestätigt (C.

98 b, 19), fügt man aber nur 0,0001 Proc. Eisenvitriol hinzu, so erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur eine unter starker Wärmeentwickelung verlaufende Reaction, und es entstehen 15 bis 20 Proc. Ameisensäure, vier bis sieben Procent Essigsäure, 19 bis 27 Proc. nicht flüchtige Säure, darunter besonders Tartronsäure, sieben bis neun Procent Furoid-ähnliche Stoffe, sowie gummöse, in Alkohol-Aether lösliche Substanzen, die krystallisirte Osazone liefern. Die Oxydation der Glykose mit Hydroperoxyd und basischem Ferriacetat ergiebt **nicht**, wie die der d-Glykonsäure, d-Arabinose (Ruff, B. 32, 550), wohl aber nach Morrell und Crofts (Chz. 23, 392) ziemlich viel d-Glykoson (s. unten). Platinmohr und Sauerstoff zersetzen bei 150 bis 160° eine wässerige Traubenzuckerlösung, und bilden Kohlensäure und einen flüchtigen, in Wasser leicht löslichen, die Lieben'sche Jodoform-Reaction zeigenden Körper (Traube, B. 7, 115), nach Loew auch Glykonsäure und Zuckersäure (B. 23, 678). Lässt man 200 ccm dreiprocentiger Glykoselösung mit 110 g an der Luft getrockneten, wirksamen Platinmohrs (bereitet nach Vorschrift Loew's, B. 23, 289) zwei Tage stehen, oder erwärmt die frische Mischung auf 60 bis 70°, so tritt ein starker Geruch nach Fettsäure auf (Loew, B. 23, 678 und 865); Rayman und Sulz glauben, dass die Fettsäure bei dieser Reaction, ähnlich wie bei der Milchsäure- und Buttersäure-Gährung, infolge abwechselnder Deshydratation und Hydratation entstehe, indem aus der Gruppe

$CH_2OH.CHOH.CHOH\ldots$ erst $\overset{\quad O}{CH_2 \diagup \diagdown CH}.CHOH\ldots$, und dann wieder $CH_3.CHOH.COOH$ werde (Z. Ph. 21, 489). Glykose und Platinmohr reduciren die Salpetersäure der Nitrate zu Ammoniak (Loew, B. 23, 675; C. 96, 44). Iridium-, Rhodium- und Palladium-Mohr wirken auf Glykose nicht ein (Hoppe-Seyler, B. 16, 117; Löw, B. 23, 865). Ueber Oxydation durch den elektrischen Strom s. weiter unten.

Wie unter obigen Bedingungen durch **freien Sauerstoff**, so wird die Glykose auch von Körpern, die **Sauerstoff abzugeben** im Stande sind, mit Leichtigkeit oxydirt, besonders in der Wärme, und wenn sie sich in alkalischer Lösung befindet; Oxyde, Superoxyde, Oxydhydrate, Sulfate, Nitrate, Chlorate, Jodate, Carbonate, und andere Verbindungen der Metalle, vor allem der Schwermetalle, namentlich des Goldes, Silbers, Quecksilbers, Platins, Kupfers, Wismuths, Eisens, Bleies, Mangans, u. s. f. werden daher unter diesen

Umständen energisch reducirt. Beim Zusammenreiben mit Bleisuperoxyd oder mit Chlorkalk im Ueberschusse, tritt unter starker Wärmeentwickelung und oft mit explosionsartiger Heftigkeit Entzündung ein (BÖTTGER, A. 34,88); concentrirte Chlorkalk-Lösung erzeugt schon bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Selbsterwärmung viel Oxalsäure und Ameisensäure, die weiterhin in Kohlensäure und Wasser zerfällt (BRÄUTIGAM, Chz. 25, R. 245), und ebenso scheinen die unterchlorig- und unterbromig-sauren Alkalisalze zu reagiren (GARNIER und MICHEL, J. ph. VI, 12, 53); beim Kochen einer Glykoselösung mit allen den genannten Stoffen, sowie mit Braunstein und Schwefelsäure, oder mit Chromsäure, erfolgt rasche Zersetzung, als deren Product Wasser (unter Umständen auch Wasserstoff), Kohlensäure und Ameisensäure, Aldehyd, und Acroleïn (?) auftreten (DÖBEREINER, A. 3, 144; GMELIN, P. 16, 55; STÜRENBERG, A. 29, 291; HÜNEFELD, J. pr. I, 7, 44; LIEBIG, A. 113, 16; GLÄSER und MORAWSKI, M. 10, 584; CROSS und BEVAN, N. 58, 21).

Kaliumferricyanid reagirt in Gegenwart von Alkali bei 100° wie folgt (?) auf Glykose, vorausgesetzt, dass sich jeder der drei Stoffe in Normallösung befindet:

$$10\,Fe(CN)_6K_3 + 17\,KOH + 2\,C_6H_{12}O_6 = 12\,H_2O$$
$$+ 10\,Fe(CN)_6K_4 + 2\,CH_3.COOK + K_2CO_3,$$

es entstehen also nur Kohlensäure und Essigsäure; $^1/_{10}$-n-Lösungen ergeben, je nach der Menge des Alkalis, Glykonsäure und Essigsäure, oder diese nebst Kohlensäure, $^1/_{40}$-n-Lösungen aber fast allein d-Glykonsäure (TARUGI und NICCHIOTTI, G. 27, 131). Kaliumpermanganat zeigt sich zwar in schwefelsaurer Lösung träger als andere Oxydationsmittel, z. B. Chromsäure (WOODMAN, Z. ang. 1898, 789), ist aber für sich keineswegs, wie MONIER angab (C. r. 46, 425), von nur geringer Wirkung, vielmehr oxydirt es bei Siedehitze, und im Ueberschusse angewandt, Traubenzucker völlig zu Kohlensäure und Wasser, und geht dabei selbst in Kaliumhydromanganit $KH_3Mn_4O_{10}$ über (SMOLKA, M. 8, 1); in der Kälte entsteht etwas Oxalsäure, und ein Theil des Kaliums findet sich als $KHCO_3$ vor, im Uebrigen ist aber die Reaction die nämliche. Wendet man weniger Kaliumpermanganat an, so bleibt, bei gewöhnlicher Temperatur, etwas Glykose unverändert zurück, Manganoxyd oder -Superoxyd scheiden sich ab, und es entstehen, wie auch PERDRIX bestätigte (C. r. 123, 945), Wasser, Kohlen-, Oxal-, und Ameisensäure; die Mengenverhältnisse dieser Producte

sind von der Temperatur und der Concentration abhängig, die von DREYFUS (C. r. 105, 523) vorausgesetzten allgemeinen quantitativen Beziehungen treffen daher in solcher Weise nicht zu (KRUTWIG, Z. Ph. 2, 787). Mangansalze zeigen die Eigenschaft, langsam verlaufende Oxydationsvorgänge in kräftiger Weise zu beschleunigen und zu fördern; während z. B. eine Mischung gleicher Volumina gesättigter Glykoselösung, dreifach verdünnter Salzsäure, und ebensolcher Salpetersäure, selbst beim Erwärmen kein Gas entwickelt, genügt der Zusatz weniger Tropfen Mangansulfat-Lösung, um unter Selbsterwärmung grosse Mengen Kohlensäure und Stickstoff zu entbinden, und zwar bis zur allmählichen völligen Oxydation des Traubenzuckers (VILLIERS, C. r. 124, 1349; JORISSEN und REICHER, Z. Ph. 31, 148; MOISSAN, Chz. 21, 523).

Bei gemässigter Oxydation der Glykose mit Kaliumbichromat in kalter verdünnter schwefelsaurer Lösung erhält man nach CROSS und BEVAN auch bedeutende Mengen Furol (bis 10 Proc.); Kaliumpersulfat und Eisenoxydulsalze ergeben, langsam in der Kälte, rasch bei 40°, viel d-Glykoson (MORRELL und CROFTS, S. 77, 1219), CARO's Reagens wirkt hingegen nicht ein (CROSS und BEVAN, N. 82, 163). Ueber die Oxydation durch Salpetersäure s. weiter unten; Ammonium-Nitrat, das sich in Glykoselösung leicht löst, entwickelt schon beim Erwärmen viel Stickstoff (MAI, B. 34, 3805), ebenso erfolgt beim Erwärmen von Nitraten und Amiden mit Salzsäure oder Schwefelsäure in Gegenwart von Traubenzucker theilweise Oxydation des letzteren unter Stickstoff-Entwickelung, was in analytischer Hinsicht beachtenswerth ist (KREUSLER, L. V. 31, 307; URBAN und ANDRLIK, Z. B. 23, 639).

Die Reduction der Metallsalze geht je nach den Umständen (Concentration, Alkalität etc.) verschieden weit, und verläuft auch bei den Salzen des nämlichen Metalles verschieden; in vielen Fällen führt sie unmittelbar zu colloidalen Lösungen, zu deren Herstellung sich Glykose als sehr geeignetes Hülfsmittel erweist (HENRICH, B. 36, 609). Eine ammoniakalische Silberlösung giebt einen glänzenden Silberspiegel, und ähnlich verhalten sich die Salze des Goldes und Platins, so dass z. B. MUSPRATT's Encyklopädie (Bd. III, 1599) insgesammt nicht weniger als 46 Vorschriften zur Herstellung solcher Silber-, Gold-, und Platinspiegel aufführt; eine Reihe ähnlicher Recepte zum Niederschlagen von Gold-, Silber-, Kupfer- und Nickelspiegeln auf Aluminium liessen sich QUINTAINE und LEPSCH patentiren (D. R.-P. 97580). Die rothen Salze des Cerperoxydes werden durch eine concentrirte

Lösung gleicher Theile Glykose und Pottasche schon in der Kälte langsam zu den gelben des Oxydes und den farblosen des Oxydules reducirt; schüttelt man sodann mit Luft, so regenerirt sich unter Sauerstoffabsorption das Peroxyd, und die Reduction wiederholt sich so lange, bis alle Glykose oxydirt ist (JOB, C. r. 134, 1052). Kupfersulfat in neutraler Lösung ergiebt metallisches Kupfer (REYNOSO, C. r. 41, 278; MONNET, Bl. III, 1, 83), Kupferacetat rothes Kupferoxydul (COMAILLE, N. 18, 180; STOLBA, C. 69, 640; MAUMENÉ), alkalische Kupfersulfatlösung krystallinisches, violettes Kupferoxydul, und alkalische Kupferchloridlösung gelbes Kupferoxydulhydrat $4\,Cu_2O + H_2O$, das aber GRÖGER (Z. anorgan. Chem. 31, 326) für wasserhaltiges amorphes Cuprooxyd erklärt. Eine Lösung von Kobaltnitrat wird nicht angegriffen (REICH, J. pr. I, 43, 70); aus siedenden alkalischen Lösungen von Tellurverbindungen fällt stets metallisches Tellur aus (STOLBA, F. 1872, 437; KASTNER, F. 1875, 142; DONATH, Z. ang. 1890, 215), das sich nach STOLBA hierdurch leicht und sicher vom Kupfer trennen lässt, weil dieses schon bei weit niedrigerer Temperatur abgeschieden wird (Chz. 23, R. 233); beim Erhitzen von Tellurverbindungen mit trockenem Traubenzucker erfolgt ebenfalls Reduction, jedoch unvollständiger und schwieriger (LEHNER, Am. 21, 347).

Sehr energisch verlaufen zahlreiche Reductionserscheinungen im Sonnenlichte (DUCLAUX, Z. 37, 960): aus Silbernitrat erhält man Silber, aus den Mercuri- und Mercuro-Chloriden und -Nitraten selbst in saurer Lösung Quecksilber, aus Kaliumpermanganat Mangansesquioxyd Mn_2O_3, aus Uransalzen metallisches Uran, aus Kupfer-Formiat und -Acetat Kupferoxydul, aus alkalischer Kupferoxydlösung Kupferoxydul und Kupfer, und aus FEHLING'scher Lösung einen glänzenden Kupferspiegel.

Welche Producte durch die Oxydation der Glykose entstehen, ist nur in wenigen Fällen bekannt: Quecksilberoxyd erzeugt Glykonsäure (HEFFTER, B. 22, 1049); rothes Quecksilberoxyd in (durch Barytwasser) alkalischer Lösung Glykonsäure, Glykolsäure, und Ameisensäure (HERZFELD, Z. 37, 337), nach BRUHNS (Z. 36, 110) auch Trioxybuttersäure, die indess HERZFELD nicht aufzufinden vermochte; bei der Einwirkung von Silberoxyd erhält man Ameisen-, Kohlen-, Oxal- und Glykolsäure (KILIANI, A. 205, 191; TOLLENS, B. 16, 921); alkalische Kupferlösung bildet nach DUBRUNFAUT viel Ameisensäure, nach MAUMENÉ Hexepinsäure, Triejinsäure (s. bei Rohrzucker), Glykonsäure, und niedrigere

Säuren bis zur Kohlensäure herab, sowie viel Milchsäure (J. fabr. 27, 29), nach CLAUS (A. 147, 14; Z. 18, 562 und 21, 528) Kohlen-, Ameisen-, Essig- und Oxalsäure, einen gummiartigen Körper, und ein Gemenge nichtflüchtiger Säuren, worunter Tartronsäure $C_3H_4O_5$, die auch unter den Oxydationsproducten des Glycerins mit Salpetersäure oder Kaliumpermanganat auftritt (SADTLER, B. 8, 1456; CAMPANI, G. 10, 498 und 12, 1). REICHARDT (A. 127, 191; Z. 14, 141) fand, neben einem Gummi, dessen Hydrolyse eine reducirende Zuckerart giebt, eine Säure $C_3H_5O_6$, die er Gummisäure nannte, BEYER (A. 131, 353) sowie FELSKO (A. 149, 356) ausserdem noch die sogenannte „Oxygummisäure"; CLAUS bestreitet die Existenz dieser, übrigens nur mangelhaft gereinigten und untersuchten Verbindungen, und glaubt, es habe hauptsächlich verunreinigte Tartronsäure vorgelegen; einige Analysen passen, nach TOLLENS, noch besser auf Mesoxalsäure, $C_3H_2O_5 + 3\ H_2O$, die CAUSSE (C. r. 119, 228) auch unter den Oxydationsproducten des Glycerins auffand.

Ganz andere Producte der Reaction mit Kupferlösung wollen ALLEIN und GAUD beobachtet, und durch fractionirtes Fällen mit Blei-, Cadmium-, Wismuth-Oxydhydrat und Chlorzink einzeln isolirt haben (S. ind. 44, 482; C. 94b, 776). Die Glykose soll zunächst durch einfache Wasserabspaltung in Glycinsäure, $C_{12}H_{18}O_9$, übergehen (s. unten), die glatt in Brenzcatechin, $C_6H_6O_2$, und Glykonsäure, $C_6H_{12}O_7$, zerfällt; letztere giebt einerseits durch Oxydation Zuckersäure, $C_6H_{10}O_8$, andererseits zerfällt sie in Milchsäure, $C_3H_6O_3$, und Glycerinsäure, $C_3H_6O_4$, welch' letztere wieder Milchsäure und Oxalsäure liefert; aus der Milchsäure endlich entstehen einerseits Tartronsäure, $C_3H_4O_5$, die mit Kohlensäure zu Dioxyweinsäure und weiterhin zu Brenzcatechin zusammentritt, und andererseits (durch Condensation mit dem Brenzcatechin) Dioxyphenyl-Propionsäure, $C_6H_3(OH)_2.CH_2.CH_2.COOH$, eine methylirte Hydrokaffeesäure, $C_6H_3(OH)_2.CH_2.C{<}^{CH_3}_{H}.COOH$, und eine isomere Verbindung $C_6H_3(OH)_2.CH_2.CH_2.COO.CH_3$.

KJELDAHL bezeichnet die Angaben von ALLEIN und GAUD als sehr auffällige (N. Z. 37, 27), und vermochte sie nicht zu bestätigen. Während Traubenzucker (1 mg-Mol. in 100 ccm) mit Natron allein (50 mg-Mol. NaOH) erhitzt, ziemlich unabhängig von der Erhitzungsdauer auf 1 Mol. je 1,63 Mol. Säuren ergab, lieferte er beim Kochen mit FEHLING'scher Lösung 2,56 Mol. Säure, bestehend aus Glykonsäure, Glycerinsäure, Glykolsäure,

Ameisensäure und Kohlensäure; aus SOLDAINI'scher und OST'scher Lösung (s. unten) reducirte Traubenzucker fast zwei Mal mehr Kupferoxydul als aus FEHLING'scher, bildete jedoch auf 1 Mol. auch nur 2,6 Mol. Säuren, darunter aber Oxalsäure, Weinsäure, Tartronsäure, und noch sauerstoffreiche Säuren, z. B. Mesoxalsäure; mittelst einer Lösung von Kupfercarbonat in Kaliumcarbonat erhält man von letzterer sogar leicht bis 50 Proc. der Gesammtmenge an Säuren (Chz. 19, R. 218; N. Z. 37, 28).

Bei anhaltendem Kochen von Glykose mit Kupferoxydhydrat in neutraler Lösung bilden sich nach MÜLLER und HAGEN (Pf. 22, 325) Zersetzungsproducte, die mit Kupferoxydhydrat neutrale lösliche Verbindungen bilden, die erst auf Zusatz von Alkali weiter reducirt werden; nach HABERMANN und HÖNIG (M. 3, 651; Z. 33, 321) findet die Oxydation in neutraler Lösung nur langsam statt, und liefert Kohlensäure, Ameisensäure, Glykolsäure, Glycinsäure (?), und Glycerinsäure (?), während sie in alkalischer Lösung rasch (beim Beginne des Siedens sofort) erfolgt, und viel mehr Zersetzungsproducte erzeugt, die u. a. auch Glykonsäure enthalten.

Auch auf organische Substanzen wirkt Glykose, besonders in stark alkalischer Lösung, kräftig reducirend ein; so z. B. bilden sich aus Ferricyankalium Ferrocyankalium, aus Indigblau Indigweiss, aus Pikrinsäure Pikraminsäure, aus Nitrobenzol Anilin, aus Orthonitro-Phenylpropiolsäure Indigoblau, aus den von Nitraminen abstammenden Azofarbstoffen Azoamine, u. s. f.; die hierbei aus der Glykose entstehenden Producte sind nicht näher bekannt. Nach BOURQUELOT (Bl. III, 17, 669) lässt sich mit einer geringen Menge Indigo allmählich eine bedeutende Menge Traubenzucker oxydiren, indem der Luftsauerstoff stetig auf diesen übertragen wird. Abweichend von anderen Aldehyden beschleunigt die Glykose, als Zusatz zu einer Lösung von Pyrogallol und Natriumbisulfit, die Entwickelung des Bildes auf photographischen Platten nicht (LUMIÈRE und SEYEWETZ, Bl. III, 19, 134).

Halogene. Trockene Glykose, mit einem Ueberschusse von Chlor behandelt, giebt langsam in der Kälte, rasch und unter heftiger Reaction bei 120°, eine braune, in Wasser lösliche Masse, die Karamelin enthalten soll. Brom wirkt in ähnlicher Weise, Jod aber reagirt selbst unter starkem Drucke gar nicht (BRUNNER und CHUARD, B. 19, 602); dagegen liefert Jod mit Natron, oder Jod mit Kaliumbicarbonat, Jodoform (MILLON, C. r. 21, 828; HERMANN und TOLLENS, B. 18, 1335).

In verdünnter wässeriger Lösung wird Traubenzucker durch Chlor oder Brom in die einbasische Glykonsäure (Rechts-Glykonsäure, d-Glykonsäure), $C_6H_{12}O_7$ oder $CH_2OH.(CHOH)_4.COOH$, übergeführt, die als sein erstes Oxydationsproduct zu betrachten ist. Die Entdecker dieser Reaction, HLASIWETZ und HABERMANN (B. 3, 486; Z. 20, 527), behandelten eine Glykoselösung acht bis zehn Tage lang mit Chlorgas, verjagten dessen Ueberschuss durch einen Luftstrom, neutralisirten mit Silberoxyd, und fällten im Filtrate das Silber mit Schwefelwasserstoff. Zweckmässigere Vorschriften gaben später HÖNIG (C. 80, 240), KILIANI (A. 205, 182), KILIANI und KLEEMANN (B. 17, 1296), sowie HERZFELD (A. 220, 347; N. Z. 9, 183); am besten aber erfolgt die Oxydation mittelst Chlor oder Brom gemäss der, bei Besprechung der d-Erythronsäure und d-Arabonsäure angeführten Vorschriften von KILIANI und SCHÄFER (B. 29, 1765) oder von TOLLENS und CLOWES (A. 310, 180), die, selbst unter Anwendung von nur einem Theile Brom auf einen Theil Glykose, eine Ausbeute von 75 Proc. und mehr an glykonsaurem Calcium zu erreichen gestatten (KILIANI, B. 32, 2274); besonderen Vortheil bietet noch die Ergänzung der KILIANI-SCHÄFER'schen Vorschrift durch die von RUFF (B. 32, 3672) empfohlene Abänderung, die bei Besprechung der d-Erythronsäure gleichfalls schon beschrieben wurde.

Glykonsäure entsteht, wie im Vorhergehenden bereits an einigen Stellen erwähnt, auch bei der Einwirkung verschiedener anderer Oxydationsmittel auf Glykose, z. B. des Ferricyankaliums, des Platinmohrs, u. s. f. Sie bildet sich ferner bei der Oxydation des Traubenzuckers mit Jod in boraxhaltiger Lösung (ROMYN, F. 36, 350), mit Kupferoxydhydrat (HABERMANN und HÖNIG, M. 3, 651), und mit Quecksilberoxyd (HERZFELD, Z. 37, 337), nicht aber mit Salpetersäure (KILIANI, A. 205, 163); kocht man zehnprocentige wässerige Glykoselösung mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd, bis nichts mehr davon reducirt wird, so erhält man ausschliesslich Glykonsäure, die so auch mit Vortheil darstellbar ist (HEFFTER, B. 22, 1049). Glykonsäure erhält man des Weiteren bei der Hydrolyse von Laktobionsäure, Maltobionsäure und Mannatrionsäure (s. diese), sowie durch Umlagerung der d-Mannonsäure (s. diese) beim Erhitzen mit Chinolin auf 140°. Identisch mit der Glykonsäure ist die, früher als selbständiger Körper beschriebene Dextronsäure (HABERMANN, A. 172, 11), ferner die Glykogensäure (CHITTENDEN, A. 182, 206; NIEBEL, H. 29, 482), Maltonsäure

(HERZFELD, A. 220, 347), Paraglykonsäure (HÖNIG, M. 1, 48), und Isoglykonsäure (GRIESSHAMMER, A. ph. III, 15, 193); isomer dagegen sind die Mannon-, Gulon-, Idon-, Galakton-, Talon-Säuren u. s. f. (s. diese), ferner die von GORUP-BESANEZ (A. 118, 257) beschriebene zweibasische Mannitsäure, und eine Säure, die BÖTTINGER (A. 196, 102) bei der trockenen Destillation der Glycerinsäure beobachtete.

Durch eine eigenthümliche Oxydationsgährung (s. unten) wird Traubenzucker ebenfalls in d-Glykonsäure verwandelt; als pathologisches Product endlich tritt diese bei einer, als Hämoglobinämie bezeichneten Krankheit der Pferde auf (NIEBEL, H. 29, 482).

Die aus ihrem Calciumsalze mittelst Oxalsäure, oder aus dem Bleisalze mittelst Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzte d-Glykonsäure, ist ein in Wasser leicht löslicher, in absolutem Alkohol unlöslicher Syrup; die Angabe HABERMANN's (A. 172, 11), dass sie bisweilen, obwohl schwierig, krystallisire, ist irrthümlich, und wohl dadurch veranlasst, dass die Glykonsäure unbeständig ist, und schon in der Kälte zum Theil (z. B. bei sechstägigem Stehen des Syrupes über Schwefelsäure etwa zur Hälfte) in ein Lakton übergeht, das Krystallisationsfähigkeit besitzt (KILIANI und KLEEMANN, B. 17, 1300). Nach GRIESSHAMMER kommt der bei 100° getrockneten Säure die Formel $C_6H_{12}O_7$, der über Chlorcalcium getrockneten die Formel $C_6H_{12}O_7 + 2H_2O$ zu; sie ist nicht reducirend (KILIANI, A. 205, 185), und gegentheilige Beobachtungen sind, ebenso wie bei den isomeren einfachen Oxysäuren, dadurch zu erklären, dass die wässerige Lösung des Laktones, direct mit FEHLING'scher Lösung gekocht, allerdings einen gelb-grünen Niederschlag giebt, der aber ausbleibt, sobald man das Lakton, z. B. durch Zufügen von Natronlauge, in die Säure selbst überführt (FISCHER, B. 23, 377). Die aus ihren Salzen frei gemachte Glykonsäure ist anfangs schwach linksdrehend, wird aber schon nach zwei bis drei Minuten etwas, und bald erheblich rechtsdrehend, was ebenfalls auf theilweisem Uebergange in das rechtsdrehende Lakton beruht (FISCHER, B. 23, 2625; Z. 40, 994 und 1023); daher fand HERZFELD (N. Z. 9, 183), als dieser Umstand noch unbekannt war, für $c = 1{,}848$ $\alpha_D = +4{,}8$ bis $5{,}8^0$. Nach SCHNELLE und TOLLENS (B. 23, 2991; A. 271, 74) zeigt eine, mit der äquivalenten Menge Salzsäure versetzte Lösung des Calciumsalzes, auf $C_6H_{12}O_7$ berechnet, anfangs $\alpha_D = -1{,}74^0$, nach zehn Minuten $\alpha_D = +2$ bis 3^0, nach fünf Tagen constant $\alpha_D = +9{,}8$ bis $10{,}4^0$, und nach zwei bis drei Wochen $\alpha_D = +10$ bis 12^0; erwärmt

man die Mischung gleich anfangs eine halbe Stunde auf 100° C., so zeigt sie $\alpha_D = +23{,}5°$, nach zwei bis drei Wochen aber nur etwa $\alpha_D = +10$ bis 12°. Offenbar bildet sich ein Gleichgewichtszustand zwischen Lakton und Säure aus, und zwar herrscht ersteres bei höherer, letztere bei niederer Temperatur vor. Nach FISCHER (B. 23, 2611) ergeben 0,25 g Calciumsalz, in 3 ccm Wasser gelöst, und mit fünf Tropfen Salzsäure vom specifischen Gewichte 1,19 fünf Minuten bis fast zum Sieden erhitzt, nach dem Abkühlen, im 100 mm-Rohre +1,55° Drehung.

Durch Natriumamalgam wird die freie (?) Glykonsäure zu Mannit reducirt (WACHTEL, Ö. 6, 340), durch Jodwasserstoff und Phosphor, bei anhaltendem Kochen, zum Laktone der normalen γ-Oxycapronsäure $C_6H_{12}O_3$ (KILIANI und KLEEMANN, B. 17, 143 und 1296). Brom liefert Bromoform, Bromessigsäure und Oxalsäure (HABERMANN, A. 162, 311), Silberoxyd viel Glykolsäure, Salpetersäure von 1,4 specifischem Gewichte Zuckersäure, Weinsäure, Traubensäure, Oxalsäure und Kassonsäure (HÖNIG, C. 80, 241; M. 1, 118). Die Kassonsäure $C_5H_8O_7$, vermuthlich $C_3H_3(OH)_3 . (COOH)_2$, ist isomer der Aposorbinsäure und den Trioxyglutarsäuren, wahrscheinlich sogar mit einer der letzteren identisch; sie bildet gelbe amorphe Flocken, ist löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, reducirt Kupfer- und ammoniakalische Silberlösung, und giebt mit Chlorbaryum und Chlorcalcium die amorphen Salze $C_5H_6BaO_7$ und $C_5H_6CaO_7$, deren ersteres im Chlorammonium löslich ist. — Ueber die Oxydation der Glykonsäure zu Arabinose nach RUFF's Verfahren ist schon bei Besprechung jener Zuckerart berichtet worden; betreffs der gleichzeitig entstehenden d-Oxyglykonsäure s. unten.

Furol giebt die d-Glykonsäure beim Destilliren mit verdünnter Salzsäure gar nicht, und mit Schwefelsäure nebst Braunstein nur spurenweise, vermuthlich unter primärer Oxydation (TOLLENS und KRÜGER, Z. ang. 1896, 45).

Beim Erhitzen mit Chinolin auf 140° wandelt sich die Glykonsäure zum Theile in die stereoisomere d-Mannonsäure um (s. diese); diese giebt, bei der nämlichen Reaction, wieder theilweise d-Glykonsäure, ja lässt letztere schon beim Kochen ihres Laktones mit überschüssigem Brucin in wässeriger Lösung entstehen (FISCHER, B. 23, 799; Z. 40, 731).

Das d-Glykonsäure-Lakton, $C_6H_{10}O_6$, bildet sich beim Stehen der zum Syrupe eingedickten Lösung der freien Säure (KILIANI und KLEEMANN, B. 17, 1300), rascher bei mehrstündigem

Erhitzen des Syrupes auf 100° (FISCHER, B. 23, 2625; Z. 40, 994 und 1023); nach 8- bis 14tägigem Stehen über Schwefelsäure scheidet sich eine salbenartige Masse sehr feiner Nadeln aus, die man durch Ausbreiten auf porösem Thone von der Mutterlauge befreit, aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt, durch Verreiben mit kaltem Alkohol reinigt, und aus heissem krystallisirt. Das reine Lakton bildet Nadeln vom Smp. 130 bis 135°, schmeckt süss, ist sehr löslich in heissem Alkohol, giebt beim Kochen mit FEHLING'scher Lösung einen gelbgrünen Niederschlag, und verwandelt sich schon binnen 24 Stunden zu einem erheblichen Theile in die Säure, wobei der Geschmack sauer wird, und die Drehung zurückgeht; diese beträgt anfänglich $\alpha_D^{20} = +68{,}2^0$ für $p = 9$, nach SCHNELLE und TOLLENS (A. 271, 74) für $c = 7{,}5$ $\alpha_D = +61{,}6^0$, und nach $1^1/_2$ Monaten $\alpha_D = +20^0$.

Während sich die freie Glykonsäure nach FISCHER durch Natriumamalgam nicht reduciren lässt, gelingt dies leicht, wenn man das Lakton benutzt; da dieses nur langsam und schwierig krystallisirt, so verwendet man die zum Syrup eingedampfte, und noch einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzte Lösung der freien Säure. Man löst in zehn Theilen eiskalten Wassers, säuert mit Schwefelsäure schwach an, kühlt mittelst einer Kältemischung bis zur beginnenden Eisbildung, trägt etwas $2^1/_2$ procentiges Natriumamalgam ein, schüttelt, kühlt ab, säuert zeitweilig etwas an, und fährt so fort, bis auf einen Theil Lakton zehn bis zwölf Theile Amalgam verbraucht sind, und das Maximum des Reductionsvermögens gegen FEHLING'sche Lösung erreicht ist; hierauf übersättigt man mit Natronlauge, filtrirt unter Zusatz von etwas Knochenkohle, neutralisirt genau mit Schwefelsäure, concentrirt bis zur beginnenden Krystallisation des Natriumsulfates, giesst in 20 Theile absoluten Alkohol, und concentrirt die Lösung zum Syrup, aus welchem bald reiner Traubenzucker auskrystallisirt (FISCHER, B. 22, 2204; B. 23, 799 und Z. 40, 731; B. 23, 930 und Z. 40, 738).

Ein anderes Lakton der Glykonsäure beobachteten SCHNELLE und TOLLENS (A. 271, 74); es hat die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ oder $C_{12}H_{20}O_{11}$, bildet Krystalle vom Smp. 110°, und zeigt anfänglich die Drehung $\alpha_D = +39{,}07^0$, nach drei Tagen $+33{,}98^0$, und nach 52 Tagen $+14{,}84^0$.

Das von GRIESSHAMMER beschriebene, in seidenglänzenden Nadeln krystallisirende Kaliumsalz der Glykonsäure, $C_6H_{11}KO_7 + 3H_2O$, kann, nach HERZFELD, vielleicht das Kaliumsalz der

Zuckersäure gewesen sein, die neben Glykonsäure bei der Oxydation mit Brom entsteht, doch erhielt HÖNIG (M. 1, 48) auch ein krystallisirtes Salz $C_6H_{11}KO_7$, und ebenso VOLPERT (B. 19, 2622), der es in verdünntem Alkohol löslich fand; nach RUFF (B. 32, 2272) krystallisirt das Salz $C_6H_{11}KO_7$ aus wässeriger Lösung auf Zusatz von Alkohol und Aether in länglichen wasserhellen Prismen, die bei 180° unter heftiger Zersetzung schmelzen. Das Ammoniumsalz $C_6H_{11}(NH_4)O_7$ krystallisirt nach BOUTROUX (C. r. 104, 369) in orthorhombischen Tafeln, nach VOLPERT in Blättchen, nach HÖNIG in monoklinen, strahligen, in Alkohol von 60 Proc. wenig löslichen Aggregaten. Das neutrale Calciumsalz bildet nach HABERMANN (A. 162, 169), sowie nach GRIESSHAMMER (a. a. O.) verwachsene, aus feinen rhombischen Nadeln bestehende Warzen, ist bei 16° in 26 Theilen Wassers löslich, löst sich leicht in warmem Wasser, nicht in Alkohol, wird jedoch durch diesen aus der wässerigen Lösung nur schwierig vollkommen ausgefällt. Die Formel ist $(C_6H_{11}O_7)_2 . Ca + 2H_2O$, und das Krystallwasser entweicht bei 120°; die aus Wasser krystallisirte Verbindung ist nach KILIANI (A. 205, 184) wasserfrei, also $(C_6H_{11}O_7)_2 . Ca$; die aus verdünntem Alkohole in feinen, sternförmig geordneten Nadeln oder farblosen blumenkohlartigen Gruppen anschiessende enthält, über Schwefelsäure getrocknet, nach HERZFELD (A. 220, 344) und VOLPERT (B. 19, 2621) ein Molecül Krystallwasser, das nicht über Chlorcalcium, und beim Erwärmen erst gegen 125 bis 130°, unter beginnender Zersetzung abgegeben wird, — während KILIANI, sowie CHITTENDEN, und auch FISCHER und MEYER (B. 22, 1155), sie beim Trocknen über Schwefelsäure bald ein Molecül Krystallwasser enthaltend, bald fast oder völlig wasserfrei fanden. Diese Angaben erklären sich nach SCHNELLE und TOLLENS (B. 23, 2991; A. 271, 74) daraus, dass das Krystallwasser ungewöhnlich lose, und je nach der Luftfeuchtigkeit in sehr wechselnder Menge gebunden wird. Die Lösung des glykonsauren Calciums reagirt auf Lackmuspapier amphoter (SIQUEIRA, Z. 41, 292), reducirt FEHLING'sche Lösung nicht, wird durch Natriumamalgam nicht verändert, und zeigt die Rotation $\alpha_D = +5{,}94^0$ nach HERZFELD, $\alpha_D = +6{,}2^0$ nach BERTRAND (C. r. 127, 728), $\alpha_D = +6{,}66^0$ nach FISCHER (B. 23, 2611; Z. 40, 994), $\alpha_D = +7^0$ nach SCHNELLE und TOLLENS, und $\alpha_D = +9{,}1$ bis $9{,}9^0$ für $c = 2$ und 2,3 nach VAN EKENSTEIN und JORISSEN (Z. Ph. 21, 383); Birotation, die HERZFELD zu beobachten glaubte, ist nach FISCHER nicht nachzuweisen. Trägt man in die warme Lösung des Salzes Kalkhydrat ein, und kocht das Filtrat

auf, so scheidet sich ein basisches Calciumsalz $C_6H_{10}CaO_7$ aus, das auch gut krystallisirt (Hlasiwetz, A. 158, 257).

Das Salz $(C_6H_{11}O_7)_2 . Ba$ enthält, in frischem Zustande, nach Habermann vier, nach Herzfeld drei Molecüle Krystallwasser, in verwittertem nach Griesshammer zwei, nach Herzfeld ein Molecül; nach Volpert entweicht aber auch dieses letzte Molecül theilweise. Es bildet rhomboidale, doppeltbrechende, wie es scheint trikline Prismen oder Blättchen, giebt, bevor es fest wird, eine syrupdicke Lösung, ist bei 15,5° löslich in sechs Theilen Wasser, löst sich nicht in Alkohol, wird aber aus der wässerigen Lösung nur schwierig durch diesen gefällt (Griesshammer). Das basische Salz $C_6H_{10}BaO_7$ ist ebenfalls krystallinisch.

Das sehr zersetzliche Salz $C_6H_{11}AgO_7$ erhielt Grieshammer durch Fällen der alkoholischen Lösung des Natriumsalzes mit concentrirtem Silbernitrat; $(C_6H_{11}O_7)_2 . Hg$ entsteht beim Kochen zehnprocentiger Glykoselösung mit gefälltem Quecksilberoxyd, in langen seidenglänzenden Nadeln, die sich in Alkohol nicht, in Wasser etwas lösen, und bei anhaltendem Kochen, sowie bei 100° zerfallen (Heffter, B. 22, 1049); $(C_6H_{11}O_7)_2 . Cd$ ist amorph und unlöslich in Alkohol (Hlasiwetz und Habermann a. a. O.); $(C_6H_{11}O_7)_2 . Zn + 5 H_2O$ bildet feine Prismen, und wird durch Alkohol leicht und vollkommen gefällt (Griesshammer); ebenso verhält sich $(C_6H_{11}O_7)_2 . Pb$, das mit Bromblei ein wasserlösliches Doppelsalz liefert (Kiliani und Kleemann, B. 17, 1296), während die basischen Verbindungen $C_6H_{10}PbO_7$ nach Hönig, und $C_6H_8Pb_2O_7$ nach Griesshammer amorphe glasige Massen darstellen; das Salz $(C_6H_{11}O_7)_2 . Mn$ fand Chittenden amorph, $(C_6H_{11}O_7)_2 . Co$ liess sich dagegen in feinen, ein Molecül Krystallwasser enthaltenden Nädelchen gewinnen; auf der Bildung eines (bisher nicht isolirten) Eisensalzes beruht vermuthlich die prächtig gelbe Färbung, die auftritt, wenn man Glykonsäure mit einer Lösung versetzt, die in 100 ccm Wasser zwei Tropfen Eisenchloridlösung von 45° Bé. und zwei Tropfen Salzsäure von 22° Bé. enthält (Berg, Bl. III, 11, 882). Das Cinchoninsalz, das für die Glykonsäure charakteristisch ist, bildet Krystalle vom Smp. 187° und ist in Alkohol wenig löslich; das Brucinsalz löst sich in absolutem Alkohol (Fischer, 23, 799; Z. 40, 731). Die Lösungen der meisten glykonsauren Salze reduciren, nach Griesshammer, zwar nicht Fehling'sche, wohl aber Silber-Lösung.

Das Amid der Glykonsäure, $C_6H_{11}O_6(NH_2)$, kann aus Aether krystallisirt gewonnen werden (Volpert, B. 19, 2622), und wird

durch Schwefelsäure glatt, durch Barythydrat unter ziemlicher Zersetzung, verseift (HERZFELD, Z. 37, 341). Das Anilid $C_6H_{11}O_6 . NH . C_6H_5$ entsteht beim vierstündigen Erhitzen von einem Theile Glykonsäure, einem Theile Anilin, zehn Theilen Wasser, und der zur Lösung erforderlichen Menge Essigsäure im Wasserbade, löst sich sehr leicht in heissem, ziemlich leicht in kaltem Wasser, und schmilzt bei 171° (FISCHER und PASSMORE, B. 22, 2728). Der Aethyläther, $C_6H_{11}(C_2H_5)O_7$, krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln, bildet eine Verbindung $2\,C_6H_{11}(C_2H_5)O_7 + CaCl_2$, die beim Einleiten von Salzsäuregas in eine absolut-alkoholische Suspension von glykonsaurem Calcium entsteht (HLASIWETZ und HABERMANN a. a. O.), und giebt, wenn man diese Verbindung mit Chloracetyl behandelt, ein Pentacetat $C_{18}H_{26}O_{12}$ oder $CH_2(O . C_2H_3O) . [CH(O . C_2H_3O)]_4 . CO . O . C_2H_5$, dessen Krystalle bei 103,5° schmelzen, in kaltem Wasser nicht, in heissem etwas, und in Alkohol oder Aether leicht löslich sind (VOLPERT, a. a. O.). Kocht man eine zehnprocentige Glykonsäurelösung mit etwas überschüssigem Phenylhydrazin und einer gleichen Menge Essigsäure von 59 Proc. eine halbe bis zwei Stunden auf dem Wasserbade, so liefert sie, wie alle analogen einbasischen Oxysäuren (und zwar auch in verunreinigter Lösung!) ein einfaches Hydrazid $C_6H_{11}O_6 . N_2H_2 . C_6H_5$; es krystallisirt in schönen Prismen, die um 195° sintern, bei raschem Erhitzen unter starker Gasentwickelung bei 200° schmelzen, sich in 6,6 Theilen siedenden Wassers, wenig in kaltem Wasser und heissem Alkohol, fast gar nicht in Aether, leicht jedoch, nach RUFF (B. 32, 2273), in Methylalkohol lösen. Mit concentrirter Schwefelsäure und einem Tropfen Eisenchlorid giebt das Hydrazid die von BÜLOW (A. 236, 195) entdeckte, charakteristische, rothviolette Färbung; kocht man einen Theil des Hydrazides 30 Minuten mit 30 Theilen Barytlösung (100 g Barythydrat im Liter), entfernt den Baryt mit Schwefelsäure, und schüttelt das Phenylhydrazin mit Aether aus, so erhält man die freie Glykonsäure, oder ihr Lakton, wieder zurück (FISCHER und PASSMORE, B. 22, 2728). — Das Bromphenylhydrazid der Glykonsäure, $C_6H_{11}O_6 . N_2H_2 . C_6H_4Br$, schmilzt nach NAUMANN bei 200°, und löst sich in 25 Theilen Wasser.

Trimethyl-Glykonsäure und Tetramethyl-Glykonsäure erhielten PURDIE und IRVINE (Pr. S. 19, 192; S. 83, 1021 und 1037) bei der Oxydation der entsprechenden Glykose-Verbindungen (s. unten) mit Brom. Das Lakton der letztgenannten Säure ist ein gelbliches Oel, das unter 11 mm Druck bei 160°

siedet, und frisch bereitet $\alpha_D = +100{,}7^0$, nach drei Tagen $+39{,}5^0$ zeigt; beim Kochen mit Baryumcarbonat liefert es $C_{20}H_{38}BaO_{14}$, das Baryumsalz der Säure, das weisse, in Alkohol lösliche, in Aether unlösliche Flocken bildet.

Eine Di-Methylen-Glykonsäure, $C_6H_8(CH_2)_2O_7$, vermuthlich

$$COOH.CHOH.CH\overset{CH_2}{\widehat{O.CH}}\overset{CH_2}{\widehat{O.CHO}}.CH_2O,$$

erhielten Tollens und Henneberg (Z. 46, 274; A. 292, 31), indem sie 50 g glykonsaures Calcium mit Oxalsäure zersetzten, das Filtrat zum Syrup eindickten, diesen mit 35 g 40 procentigem Formaldehyd und 30 g concentrirter Salzsäure eine Stunde im Glycerinbade auf 110^0 erhitzten, und krystallisiren liessen; sie bildet feine Nadeln vom Smp. 220^0, löst sich wenig in Alkohol, Aether, Chloroform und Wasser (bei 13^0 in 117,7 Theilen), und zeigt $\alpha_D = +40{,}7$ bis $41{,}1^0$ (Tollens und Weber, Z. 49, 954). Von den Salzen krystallisiren $C_8H_{11}NaO_7 + 1{,}5$ oder $2H_2O$, $C_8H_{11}KO_7 + H_2O$, und $C_8H_{11}(NH_4)O_7 + 2H_2O$ leicht und direct, $(C_8H_{11}O_7)_2.Mg + 6H_2O$, $(C_8H_{11}O_7)_2.Ca + 4H_2O$, $(C_8H_{11}O_7)_2.Sr + 7H_2O$, $(C_8H_{11}O_7)_2.Ba + 4H_2O$, $(C_8H_{11}O_7)_2.Cu + 2H_2O$, $(C_8H_{11}O_7)_2.Zn + 3^1/_2 H_2O$, und $(C_8H_{11}O_7)_2.Pb + 3H_2O$ schwieriger und meist erst auf Alkoholzusatz; ein Silbersalz und ein Aethylester waren nicht darstellbar.

Das Nitril der Glykonsäure, $CH_2OH.(CHOH)_4.CN$, entsteht nach Wohl (B. 24, 993), wenn man das Synaldoxim der Glykose, $CH_2OH.(CHOH)_4.C\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{N.OH}$, das sich leicht aus Glykose und Hydroxylamin bildet (hierüber weiter unten), mit etwas concentrirter Natronlauge bis fast zur Trockne erhitzt; doch kann es auf diese Weise nicht isolirt werden, denn es geht sofort, unter Abspaltung von einem Molecül Blausäure, nach der Gleichung

$$CH_2OH.(CHOH)_3.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{CN} = CNH + CH_2OH.(CHOH)_3.COH$$

in eine Pentose, und zwar in d-Arabinose über (s. diese). Das Pentacetat des Glykonsäurenitriles, $C_5H_6(C_2H_3O)_5O_5.CN$, erhält man durch Acetyliren des Glykose-Oximes (s. dieses), indem man das Reactionsgemisch in kaltes Wasser einrührt, nach völligem Erkalten Aetznatron zusetzt, und den Niederschlag aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Es bildet rhombisch-hemiëdrische Krystalle vom Axenverhältnisse $a:b:c = 0{,}66817:1:0{,}61841$, oder kleine,

wasserhelle, dünne Tafeln vom Smp. 87°, und ist in kaltem Wasser und Alkohol wenig, in heissem Wasser etwas, und in heissem Alkohol, sowie in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht löslich. Beim Kochen mit Salzsäure entsteht Glykonsäure, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird Blausäure abgespalten; auch an kalte Sodalösung, warme Normal-Kalilauge, Silberacetat-Lösung, und ammoniakalisches Silbernitrat wird Blausäure abgegeben, am glattesten aber, und fast quantitativ, an eine Lösung von Silberoxyd in Ammoniak. Kocht man, zwecks Entfernung restlicher Acetylgruppen, das vom Cyansilber getrennte und zum Syrupe eingedickte Filtrat mit Salzsäure, und fällt das Chlor durch Silberoxyd, so bleibt in der Lösung d-Arabinose zurück, die zwar auf diesem Wege nicht leicht isolirbar, jedoch in Form des Osazones nachweisbar ist (WOHL, B. 26, 730).

Ueber die zum Typus der Glykosidosäuren gehörigen Abkömmlinge der Glykonsäure, z. B. die Arabinosido-, Glykosido-, Galaktosido-Glykonsäuren, u. dgl., s. bei den Verbindungen der betreffenden Zuckerarten.

Als eine 2-Amino-Glykonsäure, $CH_2OH.(CHOH)_3.CH(NH_2).COOH$, ist nach FISCHER und LEUCHS (B. 35, 3787; 36, 24) vermuthlich die d-Glykosaminsäure zu betrachten, die früher auch d-Chitaminsäure genannt worden war, weil FISCHER und TIEMANN (B. 27, 138) sie zuerst durch gemässigte Oxydation des damals als Chitosamin bezeichneten d-Glykosamines erhielten (s. bei d-Glykosamin). Synthetisch entsteht diese Säure, ganz analog wie die schon länger bekannte l-Glykosaminsäure (s. diese), durch Einwirkung von Blausäure auf d-Arabinosamin, oder von Cyanammonium auf d-Arabinose (FISCHER und LEUCHS a. a. O.).

Aus d-Glykosamin stellten FISCHER und TIEMANN die d-Glykosaminsäure dar, indem sie das Bromhydrat mit Brom behandelten. Nach NEUBERG (B. 35, 4009) erhält man aber eine viel bessere Ausbeute (40 Proc.) auf einfacherem Wege, wenn man vom Chlorhydrate ausgeht: man lässt 50 g mit 500 ccm Wasser und 100 g Brom vier Wochen bei Zimmertemperatur in einer verschlossenen Flasche stehen, setzt öfters so viel Brom zu, dass stets etwas davon ungelöst bleibt, verdampft schliesslich im Wasserbade, lässt den Rest des Glykosamin-Chlorhydrates durch Erkalten der Flüssigkeit auskrystallisiren, fällt aus dem auf 50 ccm verdünnten Filtrate den Bromwasserstoff mit Bleicarbonat und feuchtem Silberoxyd, und Reste Blei und Silber in der Wärme mit Schwefelwasserstoff, und concentrirt das Filtrat.

Die mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisirte Säure bildet farblose glänzende Nadeln und Blätter; ihre Zusammensetzung ist $C_6H_{13}NO_6$, ihre Constitution, wie schon NEUBERG und WOLFF (B. 34, 3840) und STEUDEL (H. 34, 368) vermutheten, die einer α-Aminosäure, $CH_2OH.(CHOH)_3.CH(NH_2).COOH$, ihre Configuration, wie die Synthese ergiebt:

```
                H   H OH
                |   |  |            *
CH2OH . C — C — C . CH(NH2) . COOH,
                |   |  |
               OH  OH  H
```

so dass die Gruppirung an dem mit * bezeichneten Kohlenstoffatome, und damit auch die Zugehörigkeit zur d-Glykonsäure oder d-Mannonsäure noch fraglich erscheint, wenngleich die erstere aus allgemeinen Gründen weitaus wahrscheinlicher bleibt. Die Säure schmeckt süss und kuchenartig, verkohlt oberhalb 250°, ohne zu schmelzen, und zeigt dabei die Pyrrolreaction, wie nach NEUBERG auch andere einfachere Oxyaminosäuren (B. 35, 4013). Sie löst sich bei 20° in 37,9 Theilen, bei 100° in fünf Theilen Wasser, in Alkohol kaum, in Aether gar nicht; die (übersättigte) Lösung in Wasser zeigt für $c = 6{,}6$ etwa $\alpha_D^{20} = -3°$, die in 2,5procentiger Salzsäure für $c = 8{,}93$ und $9{,}09$ $\alpha_D^{20} = -14{,}65$ und $-14{,}81°$; anfangs ist die Rotation etwa um zehn Procent höher (FISCHER und LEUCHS a. a. O.).

Suspendirt man einen Theil d-Glykosaminsäure in 15 Theilen absoluten Alkohols, leitet Salzsäuregas bis zur völlig klaren Lösung ein, und verdunstet Alkohol und Salzsäure im Vacuum, so hinterbleibt ein syrupöses Chlorhydrat des d-Glykosaminsäure-Laktones, das in schwach saurer Lösung mit Natriumamalgam reducirt in d-Glykosamin übergeht (s. dieses), und so die Synthese dieses physiologisch so merkwürdigen Körpers ermöglicht (FISCHER und LEUCHS, B. 36, 24). Reducirt man die Säure durch Kochen mit Jodwasserstoff und Phosphor, so entsteht nach FISCHER und TIEMANN (a. a. O.) eine Amino-Oxycapronsäure, $C_6H_{13}NO_3$, die nach NEUBERG (B. 35, 4009) weisse, in Wasser und Methylalkohol lösliche Krystalle vom Smp. 190 bis 200° bildet, und durch weitere Reduction mit concentrirtem Jodwasserstoff und Phosphor bei 140° in rechtsdrehende α-Amino-Normalcapronsäure (Leucin) übergeht, die aber zur Hälfte in der racemisirten, von FISCHER und HAGENBACH (B. 34, 3765) beschriebenen Form gewonnen wird.

Das d-glykosaminsaure Kupfer, $(C_6H_{12}NO_6)_2.Cu$, sowie das

Zink- und das Silbersalz krystallisiren beim Erkalten der heiss mit Kupfer- und Zinkcarbonat, bezw. Silberoxyd gesättigten Lösung der Säure, ersteres in blauen Nadeln, letztere als weisse eisartige Masse, bezw. als weisser, im Lichte zersetzlicher Brei sehr feiner Nädelchen (FISCHER und TIEMANN). Das Brucinsalz, $C_{29}H_{36}O_{10}N_3$, beobachtete NEUBERG (a. a. O.) in Form weisser, allein in Wasser etwas löslicher Krystalle, die sich bei 210° bräunten, und bei 228 bis 230° schmolzen. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat liefert die Säure ein Diacetat (?) $C_{10}H_{15}O_5N$ in weissen glänzenden Prismen vom Smp. 125°, die sich leicht in Wasser, Weingeist und Chloroform, nicht aber in Aether lösen. Phenylisocyanat ergiebt ein Tetraoxybutyl-n-Phenyl-Hydantoin, $C_{13}H_{16}O_6N_2$ (farblose Nadeln vom Smp. 201°, leicht löslich in Wasser und Alkohol, $\alpha_D = +93{,}2°$), Phenylsenföl eine Tetraoxybutyl-n-Phenyl-Thiohydantoinsäure, $C_{13}H_{18}O_6SN_2$ (farblose Nadeln vom Smp. 180°, wenig löslich in Alkohol). Das Chlor- und Bromhydrat der d-Glykosaminsäure krystallisiren nach FISCHER und TIEMANN allmählich aus der concentrirten alkoholischen, mit Aether versetzten Lösung; $C_6H_{13}NO_6 . HCl$ zeigt, für $c = 8{,}83$, im 200 mm-Rohre etwa $\alpha_D = -3{,}17°$.

Ueber die bei der Einwirkung salpetriger Säure auf d-Glykosaminsäure entstehende Chitarsäure $C_6H_{10}O_6$ s. bei Chitose.

Durch einen von BOUTROUX (C. r. 102, 924) entdeckten Spaltpilz, der dem auf Blüthen und Früchten vorkommenden Micrococcus oblongus sehr ähnlich ist, wird d-Glykonsäure (als Calciumsalz, oder in Gegenwart von viel Calciumcarbonat), durch BERTRAND's Bacterium xylinum aber auch Glykose selbst, zu d-Oxyglykonsäure oxydirt (C. r. 127, 728). BOUTROUX gab dieser anfangs die Formel $C_6H_{12}O_8$, die auch MAUMENÉ bestätigt fand (C. r. 102, 1038), später ermittelte er aber die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_7 + 2H_2O$, so dass $C_6H_{12}O_8$ vielleicht als $C_6H_{10}O_7 + H_2O$ aufzufassen wäre (C. r. 111, 185). FISCHER und PILOTY (B. 24, 251) hielten die d-Oxyglykonsäure für eine einbasische Aldehydsäure, $COH . (CHOH)_4 . COOH$, die im nämlichen Verhältnisse zur d-Glykonsäure stehe, wie die isomere d-Glykuronsäure (s. diese) zur d-Gulonsäure (s. diese); nach BERTRAND (C. r. 127, 728) ist sie jedoch zweifellos eine Ketonsäure:

$$CH_2OH . CO . (CHOH)_3 . COOH.$$

d-Oxyglykonsäure scheint auch die von FISCHER (B. 23, 937; Z. 40, 745) durch Reduction des Laktones der d-Zuckersäure

(s. diese) mit Natriumamalgam erhaltene Säure $C_6H_{10}O_7$ zu sein; dagegen war die, von TIEMANN (Z. 40, 787) durch Oxydation von glykonsaurem Calcium mit Brom vermeintlich gewonnene Oxyglykonsäure, nach RUFF und OLLENDORFF (B. 32, 2269) im Wesentlichen nur unveränderte d-Glykonsäure, und das beobachtete Reductionsvermögen wurde durch kleine Mengen gleichzeitig entstandener Pentosen bedingt, ähnlich wie wohl auch bei der von HERZFELD aus Glykose mittelst Quecksilberoxyd bereiteten Säure. d-Oxyglykonsäure entsteht aber wirklich, neben d-Arabinose, Glykolsäure und Ameisensäure, bei der Oxydation des glykonsauren Calciums mit Hydroperoxyd und Ferriacetat (RUFF, B. 32, 2269).

Die freie d-Oxyglykonsäure bildet einen farblosen, gegen Wärme und Alkalien sehr empfindlichen Syrup, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aether, zeigt Linksdrehung $\alpha_D = -14{,}5^0$, giebt kein Anhydrid oder Lakton, reducirt FEHLING'sche Lösung energisch, und liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure nach BOUTROUX (C. r. 127, 1224) Traubensäure, optisch inactive Trioxyglutarsäure, Glyoxylsäure und eine linksdrehende Dioxybuttersäure, deren Calciumsalz Rechtsdrehung zeigt. Die Alkalisalze der Oxyglykonsäure sind syrupös; das Calciumsalz, nach BOUTROUX $(C_6H_9O_7)_2 . Ca + 1^1/_2 H_2O$, enthält nach RUFF (a. a. O.) drei Mol. Krystallwasser, von denen zwei bei 130° entweichen, das dritte aber erst bei höherer Temperatur und bei gänzlicher Zerstörung der Substanz; es löst sich in kaltem Wasser schwierig (bei 20° in 600 Theilen), in heissem leicht, und krystallisirt aus der übersättigten Lösung nur sehr allmählich in kleinen rhombischen Nadeln. Die Salze $(C_6H_9O_7)_2 . Sr + 1^1/_2 H_2O$, $(C_6H_9O_7)_2 . Cd + H_2O$, und $(C_6H_9O_7)_2 . Pb + H_2O$ sind nach BOUTROUX ebenfalls krystallinisch; wie es sich mit den von MAUMENÉ (a. a. O.) beschriebenen, schön krystallisirten Salzen $(C_6H_{11}O_8)_2 . Ca + H_2O$, $(C_6H_{11}O_8)_2 . Sr + H_2O$, und $(C_6H_{11}O_8)_2 . Cd$, von denen 100 Theile Wasser bei 15° C. je 0,079, 0,35 und 1,51 Theile lösen, verhält, steht dahin. Alle Salze der d-Oxyglykonsäure reduciren alkalische Kupferlösung, und liefern mit ammoniakalischer Silberlösung einen Silberspiegel.

Nach NEUBERG (H. 31, 564) giebt die d-Oxyglykonsäure Farbenreactionen mit α-Naphtol, Orcin und Phloroglucin, aber auch mit Resorcin, was (ebenso wie die Beschaffenheit der von BOUTROUX erhaltenen Oxydationsproducte) ihre Natur als Ketonsäure bestätigt.

Chloride. Die Superchloride und Chloride der Schwermetalle, z. B. Eisenchlorid, Kupferchlorid, Molybdänchlorid, Silberchlorid und Goldchlorid, wirken auf heisse Glykoselösung zersetzend und werden dabei reducirt; besonders intensiv tritt dies in alkalischen Lösungen ein, in denen sich bei kurzem Sieden auch frisch gefälltes Chlorsilber, Palladiumchlorid und Platinchlorid zu dunkelgrauem Silberstaub und sammetschwarzem Palladium- oder Platinmohr reduciren lassen (Böttger, C. 79, 733; Hilger, C. 1901, 540). Gold scheidet sich aus kochender alkalischer Goldchloridlösung in höchst feiner Vertheilung, und mit prächtig rother Farbe aus (Müller, J. pr. II, 30, 252); säuert man Glykoselösung mit einem Tropfen concentrirter Ameisensäure an, und fügt einige Tropfen Goldchloridlösung von 0,001 Proc. hinzu, so entsteht eine schön rothviolette Färbung (Axenfeld, C. 85, 389). Im Sonnenlichte wird Quecksilberchlorid auch in saurer, Goldchlorid in neutraler Lösung reducirt, Platinchlorid aber nur in alkalischer (Duclaux, Z. 37, 960). Welche Körper hierbei aus der Glykose entstehen, ist nicht bekannt, nur bei der Einwirkung von Kupferchlorid beobachtete Felsko (A. 149, 356) als Hauptproduct Oxalsäure.

Kocht man Glykose mit einem Gemenge von Phosphorperchlorid, Phosphor-Oxychlorid und Wasser, so scheiden sich farblose, amorphe Flocken ab, die sich in heissem Wasser lösen, und vielleicht ein Chlorid des Traubenzuckers sind (Baeyer, B. 2, 54). Von siedendem Chlorkohlenstoff wird die Glykose im Gegensatze zu Rohrzucker nicht geschwärzt (Nicklès, C. r. 61, 1053).

Ammoniak. Durch Erhitzen von Traubenzucker mit Ammoniak, oder durch Einleiten von Ammoniakgas in geschmolzene Glykose, entstehen braune, sehr bittere, brenzlich riechende Substanzen, die 2 bis 11 Proc. Stickstoff enthalten, und bei der Kalischmelze Ammoniak geben; eine von ihnen, $C_{26}H_{8}N_{2}O_{12}$, soll identisch mit der im Humus und Dünger vorkommenden Fuminsäure sein, die getrocknet schwarze, amorphe Flocken von glänzendem Bruche bildet, die unlöslich in Wasser und schwer löslich in Alkohol und Aether sind, feucht aber sich leicht in Wasser löst, und an der Luft Sauerstoff absorbirt, mit Kalium, Natrium und Ammonium in Wasser lösliche Salze giebt, und Phosphate, selbst Thonerdephosphat, leicht löst (Thénard, C. r. 52, 244; 48, 385). Eine ähnliche Substanz erhielt Millot (C. r. 90, 611) bei der Elektrolyse einer 22° warmen fünfprocentigen Ammoniaklösung mit Retortenkohle als positiver Elektrode. Nach

DEHÉRAIN (C. r. 106, 987) ist jedoch die Fuminsäure gar kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch von stickstoffhaltigen und stickstofffreien Derivaten der Kohlenhydrate.

Löst man Glykose in ammoniakhaltigem Wasser, so tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur allmähliche Abnahme der Alkalität und Gelb- bis Braunfärbung ein; die Natur der gebildeten Stoffe ist nicht bekannt (SCHEIBLER, N. Z. 11, 130). Beim Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von Traubenzucker entstehen nach LABORDE (C. r. 78, 82) kleine Krystalle, die jedoch ebenfalls nicht näher untersucht sind.

Besser charakterisirte Körper gewann TANRET (C. r. 100, 1540) durch Behandlung von Glykoselösung mit Methyl- und Aethylamin oder Ammoniak. Erhitzt man z. B. 60 Theile Traubenzucker mit 100 Theilen Ammoniak von 25 Proc. in der Druckflasche 30 bis 40 Stunden auf 100°, so erhält man, neben Ammoniumcarbonat, fünf bis sechs Proc. Ameisensäure, und anderen Stoffen, auch ein bis fünf Proc. Basen, die man aus der angesäuerten Lösung mit Aether oder Chloroform ausschüttelt, und durch Destillation bei 180°, oder mit überhitztem Wasserdampfe, in einen festen Rückstand (etwa $^1/_3$) und einen flüssigen Bestandtheil (etwa $^2/_3$) zerlegen kann. Letzterer enthält hauptsächlich zwei Verbindungen, das α-Glykosin, $C_6H_8N_2$, und das β-Glykosin, $C_7H_{10}N_2$, welches letztere mit einer von MORIN (C. r. 106, 360) im Fuselöle aufgefundenen Base identisch ist. Das α-Glykosin siedet bei 136°, hat die Dampfdichte 3,81 und das specifische Gewicht 1,038; die entsprechenden Zahlen für β-Glykosin sind 160°, 3,87 und 1,012. Beide Körper sind farblose, flüchtige, alkalische, stark lichtbrechende, optisch-inactive Flüssigkeiten, von scharfem Geruche und sehr giftiger Wirkung (WURTZ, C. r. 106, 263); sie lösen sich in Wasser, Alkohol und Aether, werden durch Alkalien und Säuren, salpetrige Säure, Natriumhypobromit, Quecksilberoxyd und Chromsäure nicht angegriffen, durch Salpetersäure und Kaliumpermanganat in saurer Lösung völlig oxydirt, und durch Natrium ohne Gasentwickelung unter Dunkelfärbung zersetzt. Metalloxyde fällen diese Basen nicht, Ferricyankalium reduciren sie langsam; mit trockenem Salzsäuregase geben sie krystallisirte, sehr hygroskopische Chlorhydrate, mit Sublimat, Goldchlorid und Platinchlorid schön krystallisirte Doppelsalze, z. B. $(C_7H_{10}N_2 . 2HCl) . PtCl_4$, mit Jod-Aethyl Verbindungen, die in gelben glänzenden Nadeln krystallisiren, und mit Brom, Tannin, Jodkaliumjodquecksilber, Phosphorwolframsäure und Phosphormolybdänsäure,

noch in grösster Verdünnung (0,001 Proc.) charakteristische Niederschläge, besonders in schwach saurer Lösung. Die Natur dieser Basen ist noch nicht sicher aufgeklärt. Mit den Körpern, die aus Glykol oder Aceton und Salmiak bei hoher Temperatur entstehen (RIEHM, A. 238, 1), sind sie nicht verwandt, denn diese gehören zur Reihe des Collidines $C_8H_{11}N$; dagegen könnte α-Glykosin mit der Base $C_6H_8N_2$ identisch sein, die STOEHR (J. pr. II, 43, 156) unter den Einwirkungsproducten des Ammoniaks auf Glycerin auffand, und später (B. 24, 4105; J. pr. II, 47, 439) als 2,5-Dimethyl-Pyrazin $C_4H_2(CH_3)_2N_2$ erkannte. ETARD, der diese Reaction schon früher untersuchte (C. r. 92, 795), gab dieser Base die Formel $C_6H_{10}N_2$ und nicht $C_6H_8N_2$, und DENNSTEDT glaubt (B. 25, 259), dass sowohl dem Körper von STOEHR, als auch TANRET's Glykosin solche, an Wasserstoff reichere Formeln zukommen, was STOEHR (J. pr. II, 47, 439) jedoch bestimmt bestreitet. Auch GABRIEL und PINKUS (B. 26, 2205), die durch Reduction von Amidoaceton, und AHRENS und MEISSNER (B. 30, 532) sowie STOEHR (J. pr. II, 47, 464), die durch Reduction von Isonitroso-Aceton das 2-5-Dimethylpyrazin erhielten, fanden für dieses die Zusammensetzung $C_6H_8N_2$ bestätigt; die Base, die nach BAMBERGER und EINHORN (B. 30, 224) auch im Fuselöle vorkommt, reagirte aber neutral, siedete bei 154°, und erstarrte in Eiswasser zu einer farblosen Krystallmasse vom Smp. 15°.

Nach BRANDES und STOEHR (J. pr. II, 53, 481) bilden sich, wenn man sechs Theile Traubenzucker mit zehn Theilen 25procentigem Ammoniak 35 Stunden auf 100° erhitzt, basische Stoffe verschiedener Gruppen, unter ihnen Pyridin, etwas Pyrazin, Trimethylpyrazin $C_7H_{10}N_2$, Methylpyrazin $C_5H_6N_2$, und 2-6(?)-Dimethylpyrazin $C_6H_8N_2$ vom Smp. 47°. Die beiden zuletzt genannten Körper identificiren BRANDES und STOEHR mit dem α- und β-Glykosin TANRET's; dieser erhebt aber hiergegen Einspruch (Bl. III, 17, 801), da die Glykosine genau mit den von ihm beschriebenen Eigenschaften jederzeit darstellbar seien, während die genannten Autoren Producte secundärer Zersetzung in Händen gehabt hätten, die dadurch entstanden, dass sie die ursprünglich erhaltenen Basen mit Aetzkali destillirten.

Eine Base $C_6H_8N_2$, Mannitin genannt (Sied. 170°), erhielten SCICHILONE und DENARE (G. 12, 416) auch durch trockene Destillation von je einem Theile Mannit und Salmiak; über ihre Beziehung zum Glykosin ist Näheres nicht bekannt.

Alkalien. Trägt man in, bei 100° entwässerten geschmolzenen Traubenzucker (100 Theile) festes Aetzkali (50 Theile) in kleinen Antheilen ein, oder erhitzt Glykose mit höchst concentrirter Kalilauge, so erhält man ein farbloses Destillat, das neben anderen, nicht näher untersuchten Stoffen, ziemlich viel Acetol, $CH_3.CO.CH_2OH$, enthält (EMMERLING, C. 80, 807 und Z. 31, 225; EMMERLING und LOGES, B. 16, 837). Das Acetol ist identisch mit dem Acetylcarbinol oder Brenztraubenalkohol, der u. a. entsteht, wenn man auf Monobrom- oder Monochlor-Aceton Silberoxyd, Kaliumbicarbonat oder Baryumcarbonat einwirken lässt, wenn man Propargylalkohol $H—C\equiv C—CH_2OH$ mit Bromquecksilber behandelt (PERKIN, N. 60, 280; Chz. 15, 524. HENRY, C. r. 93, 421; SIMONCINI, G. 31, 496; PERATONER, C. 1900b, 385), wenn man Trimethyl-Triose zum Sieden erhitzt (HARRIES und PAPPOS, B. 34, 2979), und wenn man Propylglykol mit Bromwasser im Sonnenlichte oxydirt, oder der Oxydationsgährung mittelst Bacterium xylinum oder Mycoderma aceti unterwirft (KLING, C. r. 128, 244; 129, 219 und 1252; 133, 231); es wird hierbei nur der l-Propylglykol vergohren, und d-Propylglykol bleibt zurück. Das Acetol ist eine farblose, süsslich riechende, nussartig schmeckende Flüssigkeit, siedet im Vacuum bei 105°, an der Luft unter Zersetzung bei 147°, wird in einer Kältemischung fest, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, und reducirt in der Kälte energisch FEHLING'sche Lösung, wobei Milchsäure und vielleicht auch etwas Brenztraubensäure entstehen (BREUER und ZINCKE, B. 13, 639); die Oxydation mit Chromsäure ergiebt ein Mol. Kohlensäure und zwei Mol. Essigsäure, die Reduction der wässerigen, vermuthlich die Form $CH_3.C(OH).CH_2$ (über O verbunden) enthaltenden Lösung mit Natriumamalgam Propylglykol, $CH_3.CHOH.CH_2OH$, und ein Hydrat des Acetons $CH_3.C{<}^{OH}_{OH}\,CH_3$, das weiterhin Aceton oder Isopropylalkohol liefert (KLING, C. r. 135, 970). Der Methyläther des Acetols, $CH_3.CO.CH_2O(CH_3)$, ist nach LEONARDI und FRANCHIS (G. 33, 316) eine Flüssigkeit vom Sdp. 114°, wirkt reducirend, und liefert ein Hydrazon vom Sdp. 186° und ein Nitrophenylhydrazon vom Smp. 111°; völlig analog verhält sich der Aethylester. Ein Diacetol-Aether, $O{<}^{CH_2.CO.CH_3}_{CH_2.CO.CH_3}$, entsteht nach HENRY (C. 1902b, 928) neben Acetol und Methylformiat,

wenn man Chloraceton mit Kaliumformiat und etwas Ameisensäure kocht, und den gebildeten Ester $H.COO.CH_2.CO.CH_3$ mit Methylalkohol erwärmt; er bildet weisse Krystalle vom Smp. 130°, und siedet bei 196°. Ein methylirtes Acetol (Acetyl-Methyl-Carbinol), $CH_3.CO.CH(CH_3)OH$, beobachtete GRIMBERT (C. r. 132, 706) als Nebenproduct bei der Vergährung von Glykose, Mannit und Dextrin durch Bacillus tartricus. Aus Chloraceton und Phenolnatrium oder dessen Analogen erhielten STOERMER und WEHLN (B. 35, 3549) Phenacetol und homologe sowie substituirte Verbindungen; in gleicher Weise leitet sich vom Natriumsalicylat das als Arzneimittel gebrauchte Salacetol

$$CH_3.CO.CH_2—O—CO.C_6H_4.OH$$

ab (FRITSCH, B. 26, R. 914). Das Acetol-Oxim, $C_3H_7NO_2$, krystallisirt aus Chloroform in weissen Prismen vom Smp. 71°, und löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, schwieriger in Benzol (PILOTY und RUFF, B. 30, 2059); Acetol-Semicarbazon, $C_4H_9O_2N_3$, scheidet sich aus Alkohol in weissen Blättern vom Smp. 196° ab (HARRIES und PAPPOS, a. a. O.). Acetol-Phenyl-Hydrazon, $CH_3.C(=N.NH.C_6H_5).CH_2OH$, gewann PINKUS (B. 31, 31) in farblosen Krystallen vom Smp. 100 bis 102°, die in Wasser schwer, in Benzol ziemlich, und in Alkohol leicht löslich sind. Acetol-Phenyl-Osazon, $C_{15}H_{16}N_4$, fällt bei anhaltendem Kochen von Acetol und Phenylhydrazin, aber auch von Glykose und Phenylhydrazin in alkalischer Lösung aus (PINKUS, B. 31, 31), krystallisirt aus Benzol in gelben Blättern vom Smp. 145 bis 148°, und ist identisch mit dem Methylglyoxal-Osazon (LAUBMANN, A. 243, 244). Da dieses Osazon nicht entsteht, wenn man Glykose mit Alkali allein behandelt und dann erst Phenylhydrazin zugiebt, sondern nur wenn letzteres von Anfang an zugegen ist, so vermuthete PINKUS zunächst, dass Glykose, $C_6H_{12}O_6$, in zwei Mol. Glycerose, $C_3H_6O_3$, zerfalle, dass $CH_2OH.CHOH.COH — H_2O = CH_3CO.COH$ (Methylglyoxal), $CH_3.CO.COH + H_2O = CH_3.CHOH.COOH$ (Milchsäure) gebe, und dass die Milchsäure die weitere Umsetzung durch das Phenylhydrazin hindere; eine solche Reaction vollzieht sich jedoch in alkalischer Lösung nur sehr unvollständig, vermuthlich entsteht daher primär $CH_3.CO.CH_2OH$, Acetol, das mit Phenylhydrazin in ähnlicher Weise Methylglyoxal-Osazon liefert wie d-Fruktose Glykosazon (s. unten). In analoger Art oxydirt auch Benzhydrazid,

$C_6H_5.CO.NH.NH_2$, das Acetol unter Bildung von Methylglyoxal-Benzosazon.

Erhitzt man eine Glykoselösung mit Kali- oder Natronlauge, so tritt schon bei 60 bis 70° Bräunung, und bei längerem Kochen vollständiger Zerfall ein. Vermischt man verdünnte Lösungen von Glykose und Alkalien, so verschwindet, langsam in der Kälte, rasch bei 80° (welche Temperatur nicht überschritten werden darf, da sonst weitergehende Zersetzung erfolgt), die alkalische Reaction, die Flüssigkeit wirkt schon in der Kälte reducirend, und es entstehen unter Gelb- und Braunfärbung, Sauerstoffabsorption, und Wärmeentwickelung, die Salze zweier Säuren, die PÉLIGOT (A. 30, 75) als Glycinsäure und Saccharumsäure bezeichnet. Die Glycinsäure, nach DUBRUNFAUT $C_{12}H_{18}O_9 + H_2O$, nach REICHARDT (Z. 20, 259) $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, ist dreibasisch, bildet einen bitteren in Wasser und Alkohol leicht löslichen, unbeständigen Syrup, und findet sich in der Rübenzucker-, sowie bis zu sieben Procent und darüber in der Rohrzucker-Melasse (KUTHE, Z. 31, 738; PRINSEN-GEERLIGS, Chz. 16, R. 280). Charakteristisch ist ihre Reaction mit Eisenoxyd und verdünnter Säure, wobei eine intensiv blauviolette Färbung entsteht (MENDES, Z. 24, 420); in alkoholischer Lösung beobachtete PRINSEN-GEERLIGS, auf Zusatz von Eisenchlorid, eine prachtvoll dunkelviolette Färbung. Die Alkalisalze der Glycinsäure, deren Formeln sehr unsicher sind, lösen sich mit braunrother Farbe, reduciren Kupferlösung nur sehr schwach, geben gleichfalls die erwähnte Reaction mit Eisenoxyd, und werden schon von Kohlensäure zersetzt (BODENBENDER, Ö. 4, 305). Die Salze der Erdalkalien sind gelb, und werden durch Bleiessig, Silber- und Quecksilbernitrat gefällt, doch durch erstere vollständig nur aus alkoholischer Lösung; das Calciumsalz $(C_{12}H_{15}O_9)_2.Ca_3 + H_2O$ reducirt nach DUBRUNFAUT ebenso stark wie Traubenzucker, desgleichen das amorphe, an der Luft unbeständige Baryumsalz $(C_{12}H_{15}O_9)_2.Ba_3$ nach PRINSEN-GEERLIGS. Erwärmt man, nach letzterem Forscher, eine Lösung des neutralen Calciumsalzes auf dem Wasserbade, so beginnt sie plötzlich (bei etwa 85°) äusserst heftig zu schäumen, entwickelt übelriechende Gase, Kohlensäure und Essigsäure, wird dabei stark sauer, und färbt sich zusehends dunkler. Kocht man Glycinsäure in freiem Zustande mit Wasser oder verdünnten Säuren, so zerfällt sie unter Aufschäumen sofort in Kohlensäure, Huminsäure, Essigsäure, Ameisensäure und Apoglycinsäure (MULDER, A. 36, 260; PRINSEN-GEERLIGS, Z. 44, 298); diese ist

einbasisch, lässt sich nach DRENCKMANN (D. Z. 21, 24) zuweilen mikrokrystallinisch gewinnen, bildet aber meist braune, in Wasser lösliche, in Aether und absolutem Alkohol unlösliche Flocken der Formel $C_9H_{10}O_5$ (?), wirkt nicht reducirend (?), giebt mit Alkalien eine blutrothe Lösung, mit Baryum- und Strontium-Carbonat in Wasser fast unlösliche Salze (DRENCKMANN), mit Blei- und Silbersalzen braune, gallertartige Fällungen, wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt, und kommt ebenfalls in der Melasse vor (KROCKER, Z. 1, 477; MARGUERITTE, J. fabr. 10, 20; KUTHE, Z. 31, 738). Bei Wiederholung des Versuches von PRINSEN-GEERLIGS vermochten jedoch HERZFELD (Z. 44, 612) und CLAASSEN (Z. 44, 613) die leichte Abspaltung von Kohlensäure aus der freien Glycinsäure, und deren grosse Zersetzlichkeit nicht zu bestätigen; auch nach WINTER (Chz. 18, R. 291; Z. 44, 1049) ist sie gegen verdünnte Säuren unterhalb 70° beständig, und zerfällt erst oberhalb dieser Temperatur unter Aufschäumen. WINTER hält die Glycinsäure für identisch mit einer Säure, die sich beim vorsichtigen Erwärmen einprocentiger Invertzuckerlösung mit 0,50 bezw. 0,38 Proc. Kalk (als Kalkhydrat), bei 66,5 bezw. 82° plötzlich in Form eines weissen, voluminösen, basischen Calciumsalzes abscheidet; da dieses wegen zu schleimiger Beschaffenheit nicht filtrirbar ist, sich bei weiterem Erhitzen wieder löst, und sich an der Luft unter Bräunung zersetzt, so kann man es nur durch wiederholtes Decantiren, Absitzenlassen und längeres Stehen mit Kalkwasser unter Luftabschluss reinigen, und gewinnt es so als reine, weisse, amorphe Masse. Durch Zerlegung mit Schwefelsäure und Extraction mit Aether erhält man die freie Säure; diese bildet sehr zerfliessliche Nadeln, die sich beim Stehen über Schwefelsäure erst verflüssigen, dann in Gestalt anderer, Rohrzucker-ähnlicher Krystalle wieder abscheiden, und schliesslich unter Bräunung und Entwickelung von Kohlensäure, Ameisensäure, und Apoglycinsäure (?) zerfallen; sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform, und wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur reducirend; beim Erwärmen zersetzt sie sich unter Aufschäumen. — Bei Wiederholung auch dieses Versuches fand HERZFELD WINTER's Angaben durchaus zutreffend, nur erwies sich die Säure nicht in Aether löslich.

Die Saccharumsäure, $C_{14}H_{18}O_{11}$ (?), beschrieb DRENCKMANN (D. Z. 21, 24) als eine mikrokrystallinische Masse, REICHARDT (Z. 20, 529) als ein gelbbraunes, in Wasser und Alkohol leicht lösliches, adstringirend schmeckendes Pulver, dessen Lösung

reducirend wirkt, und bei längerem Stehen unter Abscheidung von Humussubstanz zerfällt; mit Baryum, Strontium, Blei und Kupfer entstehen anscheinend mehrere, theils lösliche, theils unlösliche Verbindungen, deren Formeln jedoch ebenso unsicher sind, wie die der glycinsauren und apoglycinsauren Salze. Nach PRINSEN-GEERLIGS (Chz. 16, R. 280; 17, R. 299) ist die Saccharumsäure nahe verwandt, vielleicht sogar identisch mit der, von WINTER (S. C. 23, 217) in der Rohrzuckermelasse entdeckten sog. Cannasäure $C_{14}H_{16}O_{13}$. Diese krystallisirt nicht deutlich, bildet, vorsichtig getrocknet, durchscheinende Blättchen oder längliche Prismen vom Smp. 175°, ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Chloroform, zeigt weder Drehungs- noch Reductionsvermögen, und dunkelt in wässeriger Lösung stark nach; sie ist sechsbasisch, hat die Formel $C_{14}H_{16}O_{13} + H_2O$, verliert das Krystallwasser bei 110°, und giebt zahlreiche Salze, von denen fast alle in Alkohol, und das Baryum-, Blei-, Eisen- und Aluminium-Salz auch in Wasser unlöslich sind. Die Verbindungen $C_{14}H_{10}Na_6O_{13}$, $C_{14}H_{10}Ca_3O_{13}$ und $C_{14}H_{10}Ba_3O_{13}$ bilden weisse, amorphe, nicht hygroskopische Flocken, die zu spröden zerreiblichen Pulvern eintrocknen, $C_{14}H_{14}CuO_{13} + 2H_2O$ entsteht beim Kochen der Säure mit Kupfercarbonat in Gestalt länglicher blaugrauer Täfelchen, $C_{14}H_{10}Cu_3O_{13} + 8H_2O$ krystallisirt beim Kochen der Säure mit überschüssigem, frisch gefälltem Kupferoxyd in grossen Platten, die sieben Molecüle Wasser im Exsiccator, das achte aber erst bei 110° verlieren, und $C_{14}H_{12}Cu_2O_{13}$ schiesst aus der erkaltenden Lösung dieses Salzes in mehr freier Säure in langen, lichtblauen, sehr hygroskopischen Nadeln an, die bei 110° getrocknet schön moosgrün werden. Das Salz $C_{14}H_{10}Ag_6O_{13}$ bildet weisse, im Lichte zersetzliche, beim Erwärmen explodirende Flocken; ein Platinsalz und eine Acetylverbindung konnten nicht rein gewonnen werden. — Nach WINTER (Chz. 18, R. 291) ist indessen die Identität der Saccharumsäure und der Cannasäure durchaus fraglich, um so mehr, als letztere aus reiner Glykose oder aus Invertzucker nicht gewonnen werden kann, und auch verschieden von jener, durch Kochen mit Barytwasser fällbaren Säure ist, die sich in den Mutterlaugen von WINTER's Glycinsäure vorfindet (Z. 44, 1049).

Beim Stehen von Glykoselösung mit Kali oder Natron bildet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas Milchsäure (KILIANI, B. 15, 701), erheblich mehr jedoch bei höherer Wärme; Ammoniak kann die Alkalien nicht ersetzen, wohl aber Tetra-

methylammoniumhydrat $N(CH_3)_4 . OH$. Bei dieser Reaction findet nicht unerhebliche Absorption von Sauerstoff statt, so z. B. nimmt eine Lösung von 5 g Glykose und 10 g Kalihydrat in 100 ccm bei 40° C. binnen 13 Stunden 0,725 g Sauerstoff, und aus einem entsprechenden abgeschlossenen Luftquantum den gesammten Sauerstoff auf, während nur etwa 0,1 g Kohlensäure gebildet werden. Sorgt man für fortwährende Zuführung von Luft, so kann nach FRAMM (Pf. 64, 575) die Zersetzung schwach alkalischer reiner Glykoselösung bei 45° ohne jede Dunkelfärbung zu Ende geführt werden, und liefert dann fast ausschliesslich Ameisensäure und Aldehyd, aber keine Milchsäure; unter Bedingungen hingegen, wie sie z. B. in der Colonialzucker-Fabrikation herrschen, ergiebt der reducirende Zucker der Säfte und Syrupe, wenn man deren Alkalien durch Kalkzusatz in Freiheit setzt, unter Dunkelfärbung beträchtliche Mengen Milchsäure; ist der Kalk im Ueberschusse vorhanden, so begünstigt er diese Reaction auch selbst (s. unten), und bildet milchsaures Calcium, das in die Melassen übergeht, und das eigenthümliche, dem der sogenannten Pharaoschlangen ähnliche Verhalten gewisser Melassenaschen während des Verbrennens bedingt (PRINSEN-GEERLIGS, D. Z. 25, 1555).

Erhitzt man Glykose mit gleich viel Natronlauge vom spezifischen Gewicht 1,34 und ebensoviel Wasser auf dem Wasserbade, so tritt bei 96° starke Reaction ein; die Temperatur steigt auf 116°, und der mit Schwefelsäure übersättigten Lösung entzieht Aether, neben etwas Brenzcatechin, zehn bis zwanzig Procent des Zuckergewichtes an Aethylidenmilchsäure (HOPPE-SEYLER, B. 4, 396). Eine Ausbeute von 30 bis 40 Proc. reiner Milchsäure erhält man nach KILIANI (B. 15, 136 und 699; Z. 32, 892), indem man je einen Theil Traubenzucker in einem Theile Wasser bezw. einen Theil Aetzkali in $^1/_2$ Theil Wasser löst, die erkalteten Lösungen langsam vermischt, einige Stunden auf 35° und sodann sechs bis sieben Stunden auf 60° erwärmt, das Alkali durch starke Schwefelsäure genau neutralisirt, hierauf 93 procentigen Alkohol zusetzt, bis alles Kaliumsulfat abgeschieden ist, die filtrirte alkoholische Lösung mit kohlensaurem Zink auf dem Wasserbade erwärmt, siedend filtrirt, und den Brei von milchsaurem Zink, der sich nach dem völligen Erkalten ausscheidet, einmal umkrystallisirt. Statt des Kalihydrates kann auch concentrirte Natronlauge verwendet werden, die man unter Abkühlung portionsweise zusetzt; das gebildete Natriumsulfat lässt sich durch Aus-

krystallisiren in der Kälte, und Fällen mit 93 procentigem Alkohol leicht entfernen; von der alkoholischen Lösung wird die Hälfte mit Zinkcarbonat neutralisirt, siedend filtrirt, und mit der anderen Hälfte vereinigt, worauf nach etwa 36 stündigem Stehen das milchsaure Zink auskrystallisirt ist, und durch scharfes Abpressen und einmaliges Umkrystallisiren rein erhalten werden kann.

Wird Traubenzucker mit dem zehnfachen Gewichte an Wasser und dem doppelten an Aetzkali 24 Stunden auf 35 bis 40° erwärmt, so geht er fast zur Hälfte in Milchsäure über (NENCKI und SIEBER, J. pr. II, 24, 298; 26, 1), und zwar auch unter Luftabschluss; in verdünnten Lösungen und bei geringerem Alkaligehalte verläuft die Reaction viel langsamer und unvollständiger. Ausserordentlich beschleunigt wird sie dagegen im Sonnenlichte; es entstehen dabei bis 60 Proc. der Glykose an Rechtsmilchsäure, aber kein Alkohol (DUCLAUX, C. 94, 196).

Nach DEHÉRAIN (C. 6, 679) absorbirt Traubenzucker in Gegenwart von Alkalien in der Hitze Stickstoff; SCHLÖSING fand dies jedoch nicht bestätigt (B. 9, 959; A. ch. V. 24, 284).

Ueber die umlagernde Wirkung verdünnter Alkalien auf Glykose wird weiter unten im Zusammenhange berichtet werden.

Beim Erhitzen von Glykoselösung mit verdünnten Alkalicarbonaten tritt selbst bei stundenlangem Kochen keine Färbung ein (DAUBRAWA, Z. 15, 707). Milchsäure wird nicht gebildet, und die Sauerstoffabsorption ist gering, sie beträgt z. B. für eine Lösung von 2,5 g Glykose und 1,25 g Soda in 500 ccm bei 35 bis 40° binnen 15 Tagen nur 0,120 g (NENCKI und SIEBER, J. pr. II, 26, 1). Bei anhaltendem Kochen in concentrirten Lösungen wirken indess die Alkalicarbonate, namentlich Pottasche, doch in gleicher Weise zersetzend wie die freien Alkalien, aber erst binnen zwei- bis dreimal so langer Zeit (JESSER, Ö. 22, 661).

Barythydrat. Beim Kochen mit Barythydrat unter Luftabschluss, liefert die Glykose Aceton, und im Rückstande bleibt glycinsaures Baryum (KAWALIER, J. pr. I, 74, 28); dieses entsteht auch unter starker Wärmeentwickelung beim Erhitzen von Glykose mit krystallisirtem Barythydrat auf 100°. Erwärmt man bei 100° geschmolzene Glykose mit einer heiss gesättigten Barytlösung, löst das Reactionsproduct in Wasser, und fällt mit Säure, so erhält man neben Glycinsäure auch Melassinsäure (PÉLIGOT, A. 67, 157); diese Säure, die sich nach ANDRLIK und PANEK (Z. B. 19, 502) in manchen Rüben-Melassen, und nach DEGHUÉE (Chz. 17, R. 185) auch im Safte zersetzten Zuckerrohres vor-

findet, bildet schwarze, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Flocken der Formel $C_6H_6O_3$ (?). Durch längeres Erhitzen von Glykose mit dem dreifachen Gewichte Barythydrat und etwas Wasser auf 160°, erhält man bis 60 Proc. Milchsäure (SCHÜTZENBERGER, C. 76, 470); bei 240° entsteht, ohne Gasentwickelung, Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Milchsäure, Brenzcatechin und Protocatechusäre (GAUTIER, Bl. 31, 530), vielleicht auch Phloroglucin (GAUTIER, C. r. 90, 1003).

Kalkhydrat. In verdünnter Glykoselösung löst sich Kalkhydrat mit Leichtigkeit auf; bei längerem Stehen nimmt die Alkalität langsam ab, die Rotation vermindert sich und verschwindet zuletzt fast vollkommen, und es tritt Braunfärbung ein, wobei ein basisches Kalksalz der Glycinsäure unlöslich ausfällt, während das neutrale Calciumsalz, milchsaures und melassinsaures Calcium, sowie vermuthlich noch andere Calciumsalze gelöst bleiben. In den Mutterlaugen der Glycinsäure befindet sich das durch PÉLIGOT (C. r. 89, 918 und 90, 1141; Z. 30, 50 und 809) entdeckte Saccharin, $C_6H_{10}O_5$, das von SCHEIBLER (N. Z. 5, 169) und von KILIANI als Lakton der Saccharinsäure oder Glykosaccharinsäure, $C_6H_{12}O_6$, erkannt wurde (B. 15, 701 und 2953; A. 218, 361; N. Z. 11, 7), welcher letzteren nach allen ihren Reactionen die Formel

$$CH_2OH.CHOH.CHOH.C{<}{}^{CH_3}_{OH}.COOH$$

zukommt. Andere, isomere Saccharine bilden sich bei dieser Reaction nicht.

Zur Darstellung grösserer Mengen Saccharin löst man 1 kg Traubenzucker (oder Fruchtzucker) in 7 bis 8 Litern Wasser, und trägt unter fortwährendem Kochen so viel frisches, noch heisses Kalkhydrat ein, dass die Lösung auch nach drei bis vier Stunden noch alkalisch ist. Nach dem Erkalten lässt man absitzen, zieht die Lösung ab, fällt den überschüssigen freien Kalk mit Kohlensäure, hierauf den gebundenen genau mit der nöthigen Menge Oxalsäure, und dampft ein; bei Anwendung von Fruktose tritt die Krystallisation schon in 24 Stunden ein, bei Glykose oft erst nach mehreren Wochen (SCHEIBLER, B. 13, 2212). Nach KILIANI bringt man die kalte Lösung von 1 kg invertirtem Rohrzucker in 9 Litern Wasser mit 100 g Kalkhydratpulver in eine Flasche, lässt unter öfterem Umschütteln 14 Tage stehen, und fügt zur klaren rothgelben Lösung noch 400 g Kalkhydrat, worauf

sich, bei weiterem zeitweiligem Schütteln, ein voluminöses, schwer lösliches Calciumsalz abscheidet; sobald die über diesem stehende Flüssigkeit FEHLING'sche Lösung nur mehr schwach reducirt, was nach einem bis zwei Monaten der Fall zu sein pflegt, filtrirt man, fällt den Kalk mit Kohlensäure und Oxalsäure, und dickt die Lösung zum Syrup ein, aus dem sich nach einigen Tagen Saccharin ausscheidet, das man nur noch aus Wasser umzukrystallisiren braucht.

Das Saccharin findet sich in geringer Menge in manchen, durch das Osmoseverfahren aus Melasse gewonnenen Zuckern (LIPPMANN, B. 13, 1826), und kommt vermuthlich auch in anderen Producten der Rübenzuckerfabrikation vor (AULARD, Chz. 16, R. 233). — Nach HAAS und BORNTRAEGER (Chz. 21, 694) kann bei der Glycerin-Bestimmung in Süssweinen gemäss der Methode von NEUBAUER und BORGMANN (F. 17, 442), durch die Einwirkung des überschüssigen Kalkes auf den reducirenden Zucker des Weines Saccharin entstehen und fälschlich als Glycerin angesehen werden, was in analytischer Hinsicht zu beachten ist.

Das Saccharin besitzt die Formel $C_6H_{10}O_5$ (SCHEIBLER, a. a. O.; PÉLIGOT, A. ch. VI, 21, 429), und krystallisirt in glasglänzenden, stark doppelbrechenden, durchsichtigen Prismen des rhombischen Systemes vom Axenverhältnisse $a:b:c = 1,6815:1:0,7413$, $\beta = 110^0\ 16'$ (DES CLOIZEAUX, Bl. II, 35, 439; POISSON, Bl. Ass. 3, 186), nach Ansicht BRUGNATELLI's aber in Nadeln des rhombisch-hemiëdrischen Systemes vom Axenverhältnisse 1,6839:1:0,7374 (Kryst. 29, 54); es schmilzt bei 160°, ist grösstentheils unzersetzt flüchtig, löst sich leicht in heissem Wasser, ziemlich leicht in kaltem (in acht Theilen bei 15°), und auch in Alkohol, Methylalkohol, und Aether, welcher letztere es concentrirten Lösungen, auch wenn sie in der Kälte stark alkalisch gemacht wurden, leicht entzieht. Diese Lösungen sind sämmtlich nicht süss, nicht gährungsfähig, und wirken auch bei anhaltendem Kochen nicht reducirend; durch Bleiessig werden sie nicht gefällt (DEGENER, Z. 35, 136; GUNNING, Chz. 15, R. 82), wohl aber durch ammoniakalischen Bleiessig (PÉLIGOT). Die specifische Rotation beträgt nach PÉLIGOT $\alpha_D = +93,5^0$, nach SCHEIBLER für $c = 12,08$ $+93,8^0$, nach HERMANN und TOLLENS (B. 18, 1333; Z. 35, 486) $\alpha_D = +93,08^0$, nach SCHNELLE und TOLLENS (A. 271, 61) für $t = 20$ und $c = 10$ anfangs (acht Minuten nach dem Lösen) $+94,2^0$ und nach elf Tagen $+88,7^0$, und nach VAN EKENSTEIN und JORISSEN (Z. Ph. 21, 383) für $c = 10$ $\alpha_D^{20} = +94,2^0$. Mit

steigender Temperatur vermindert sie sich ein wenig; in alkoholischer Lösung ist sie etwas grösser als in wässeriger (DEGENER, Z. 35, 136), und bei Zusatz concentrirter Essigsäure steigt sie auf + 106,3° (CUISINIER, S. ind. 19, 244). Die Verbrennungswärme des Saccharins fanden STOHMANN und LANGBEIN (J. pr. II, 45, 305) bei constantem Volum 4055 cal. für 1 g und 656,9 Cal. für 1 g-Mol., bei constantem Druck 656,9 Cal. für 1 g-Mol., und die Bildungswärme 252,1 Cal.; die Umsetzung von Glykose in Saccharin nach der Gleichung $C_6H_{12}O_6 - H_2O = C_6H_{10}O_5$ erfolgt exothermisch, und entwickelt + 16,8 Cal. Das elekrische Leitungsvermögen ist gering (WALDEN, B. 24, 2028); bezeichnet v die Verdünnung in Litern auf das Gramm-Aequivalentgewicht, μ die moleculare Leitfähigkeit, 100 m die Dissociation in Procenten, 100 k die Affinitätsconstante, und $\mu\,\infty$ die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung, so beträgt, für $v = 32, 64, 128$, $\mu = 2{,}32, 2{,}99, 4{,}02$; $100\,m = 0{,}65, 0{,}84, 1{,}12$; $100\,k = 0{,}00013$, $0{,}00011$, $0{,}00010$; $\mu\,\infty = 358$.

Durch Natriumamalgam wird Saccharin reducirt (SCHEIBLER, B. 16, 3011), wobei nach FISCHER (B. 22, 2205; 23, 937) eine noch nicht näher untersuchte Methylpentose entsteht; auf alkalische Saccharinlösung wirkt aber Natriumamalgam nicht ein (KILIANI, B. 18, 2514). Die Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor ergiebt das von FITTIG (A. 200, 60) entdeckte α-Methyl-Valerolakton $CH_3.\overset{|}{C}H.CH_2.\overset{|}{C}{<}^{H}_{CH_3}$ (O———CO verbindet CH und C), und zugleich eine Capronsäure, die mit der α-Methyl-Valeriansäure oder Methylpropyl-Essigsäure von SAYTZEFF (A. 193 354), d. i. $CH_3.CH_2.CH_2.\overset{COOH}{\overset{|}{C}H}.CH_3$, identisch befunden wurde (KILIANI, a. a. O.; LIEBERMANN und SCHEIBLER, B. 16, 1821). Heisse concentrirte Natron- oder Kalilauge wirken auf Saccharin nicht zersetzend (PÉLIGOT), und erst beim Erhitzen von 5 g Saccharin mit 5 g Kalihydrat und 20 ccm Wasser auf 230 bis 240° wird Wasserstoff, etwas Propylalkohol (?), Ameisensäure und Milchsäure gebildet (HERMANN und TOLLENS, B. 18, 1333; Z. 35, 486); am meisten Milchsäure erhält man, wenn man längere Zeit, aber bei nicht mehr als 205 bis 220° kocht. Durch Natron und Jod wird etwas Jodoform abgeschieden, was das Vorhandensein einer Methylgruppe bestätigt. Verdünnte kochende Schwefelsäure oder Salzsäure greifen das Saccharin nicht an, und

erzeugen namentlich keine Lävulinsäure; concentrirte Schwefelsäure löst es unter Bildung einer Sulfosäure; concentrirte Salpetersäure wirkt auch in der Hitze nur bei sehr grossem Ueberschusse und giebt Saccharonsäure (s. unten) und Oxalsäure. Kaliumpermanganat oxydirt vollständig zu Wasser, Kohlensäure und Essigsäure (PÉLIGOT), Silberoxyd zu Ameisensäure, Essigsäure und Glykolsäure (KILIANI, B. 15, 701); Cyankalium zersetzt Saccharin erst bei hoher Temperatur, dann aber völlig (WISLICENUS, A. 233, 101). Mittelst Essigsäureanhydrid erhielt SCHEIBLER eine sehr bittere, syrupdicke, in Wasser unlösliche Acetylverbindung, mittelst Phenylcyanat TESMER (B. 18, 2606), bei zweistündigem Erhitzen auf 165°, Saccharin-Tetraphenylcarbamat $C_6H_7(CO.NH.C_6H_5)_3O_5 + C_6H_5.NCO$ oder vielleicht $C_6H_6(CO.NH.C_6H_5)_4O_5$; dieses krystallisirt in seidenglänzenden, verfilzten Nadeln vom Smp. 235°, löst sich wenig in Alkohol und Benzol, besser in Aceton, leicht in heissem Anilin, und zerfällt beim Erhitzen mit Baryt auf 160° fast glatt in Kohlensäure, Anilin und saccharinsaures Baryum. Ein Trimethylen-Di-Saccharin (?), $C_{12}H_{14}(CH_2)_3O_{10}$, stellten WEBER und TOLLENS (B. 30, 2513) durch Einwirkung von Formaldehyd und Salzsäure auf Saccharin dar; es krystallisirt in weissen Plättchen vom Smp. 140°, ist in Wasser wenig, in Aceton etwas löslich, und zeigt die Drehung $\alpha_D = -22,8°$. Eine Formal-Verbindung des Saccharins erwähnen auch LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN (R. 20, 341).

Die wässerige Lösung des Saccharins wird langsam bei längerem Stehen, und rascher beim Einkochen oder Abdampfen, stark sauer, indem sich Saccharinsäure bildet, und bei gegebenen Verhältnissen jedesmal ein bestimmter Gleichgewichtszustand zwischen Säure und Lakton eintritt (FITTIG, B. 16, 374); neutralisirt man jedoch die Lösung von Zeit zu Zeit, oder kocht man Saccharin mit Alkalien, alkalischen Erden, frisch gefälltem Calcium- oder Baryumcarbonat, u. s. f., so kann man es vollständig in Saccharinsäure, bezw. deren Salze, überführen. Zerlegt man diese, z. B. das Calciumsalz, mit Oxalsäure, so verwandelt sich die in Freiheit gesetzte Säure langsam in der Kälte (z. B. bei 16stündigem Stehen bis zu 47 Proc.), rasch, aber nicht völlig, beim Erhitzen (z. B. bei zehn Minuten langem Kochen bis zu 67 Proc.), in das Lakton zurück, und beim Verdunsten der Lösung im Vacuum erhält man eine völlig trockene, aus einem Gemenge von Lakton und freier Säure bestehende Krystallmasse, wonach man auch der Säure selbst eine gewisse Beständigkeit und Kry-

stallisationsfähigkeit zusprechen muss (KILIANI, B. 15, 2953). Das Kaliumsalz, $C_6H_{11}KO_6$, bildet grosse monokline Krystalle vom Axenverhältnisse $a:b:c = 1,2893:1:0,8861$, $\beta = 85^0 25'$, und zersetzt sich bei 120 bis 130° unter Aufblähen; das Ammoniumsalz ist ebenfalls krystallinisch, das Natriumsalz jedoch amorph. Das Salz $(C_6H_{11}O_6)_2.Ca$ scheidet sich als spröder Gummi aus, ebenso das Baryumsalz; beide sind in Wasser sehr löslich, trocknen allmählich zu weissen amorphen Pulvern ein, werden durch Alkohol gefällt, und sind durch Kohlensäure nicht zersetzbar. Das Zinksalz, $(C_6H_{11}O_6)_2.Zn$, ist amorph, und verglimmt ohne zu schmelzen, das Kupfersalz, $(C_6H_{11}O_6)_2.Cu + 4\,H_2O$, krystallisirt in blauen Warzen, die bei 120° ihr Wasser verlieren und sich dabei grün färben. Die saccharinsauren Salze sind linksdrehend, und zwar beträgt, nach SCHEIBLER, für das Calciumsalz α_D annähernd $-5,7^0$, für das Natriumsalz $-17,2^0$, nach VAN EKENSTEIN und JORISSEN aber für das Natriumsalz bei $c = 6,6$ $\alpha_D = -6,2^0$ (Z. Ph. 21, 383); daher nimmt auch die kalte wässerige Lösung des Saccharins auf Sodazusatz rasch, auf Bleiessigzusatz allmählich, Linksdrehung an (DEGENER, Z. 33, 539; 35, 136). Unter den, bei der Glykonsäure angegebenen Bedingungen bildet auch die Saccharinsäure ein Hydrazid, $C_6H_{11}O_5.N_2H_2.C_6H_5$; es krystallisirt in Büscheln feiner Nadeln vom Smp. 104°, und ist in Wasser und Alkohol viel löslicher als andere analoge Verbindungen (FISCHER und PASSMORE, B. 22, 2728).

Erwärmt man Saccharinsäure, oder besser Saccharin (einen Theil) mit concentrirter Salpetersäure von 1,375 specifischem Gewicht (drei Theile) im Wasserbade auf 35°, so beginnt nach 24 Stunden eine, mehrere Tage andauernde Gasentwickelung, nach deren Aufhören man stark verdünnt, eindampft, bis neuerdings Gas entweicht, und dies wiederholt, bis ein gelber salpetersäurefreier Syrup verbleibt. Fällt man aus der verdünnten wässerigen Lösung die gebildete Oxalsäure genau mit Calciumcarbonat, verdampft einen Theil des Filtrates völlig im Wasserbade, krystallisirt die hierbei verbleibende, faserige, pulverisirbare Masse aus kochendem Aether um, und rührt diese Krystalle in die Hauptmenge des zum Syrup eingedickten Filtrates ein, so erhält man bald eine reichliche Krystallisation von Saccharon, $C_6H_8O_6$, das zugleich einbasische Säure und Lakton der Saccharonsäure, $C_6H_{10}O_7$, ist. Das Saccharon schiesst aus Wasser in dicken, glänzenden, trimetrischen Prismen vom Axenverhältnisse $a:b:c = 0,6903:1:0,5280$ an, hat die Formel $C_6H_8O_6 + H_2O$,

erweicht bei 90 bis 100°, verliert das Wasser bei 100° im Vacuum, sintert dann erst bei 145°, und schmilzt bei 156° unter Zersetzung. Trocken ist es in Aether ziemlich wenig löslich, kann aber der wässerigen Lösung durch Aether entzogen werden; es schmeckt so sauer wie Citronensäure, bedarf zweier Molecüle Alkali zur völligen Neutralisation, und zeigt Linksdrehung, für $p = 1{,}786$, $\alpha_D^{20} = -6{,}1^\circ$. Die Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor ergiebt zunächst eine zweibasische, vermuthlich zur Reihe der Fumarsäure gehörige Säure, $C_6H_8O_4$, und weiterhin

$$\begin{array}{l} CH_3\ COOH \\ \quad \diagdown\ \diagup \\ \quad CH.CH_2.CH_2.COOH \end{array}$$

α-Methyl-Glutarsäure, $CH.CH_2.CH_2.COOH$, identisch mit der von WISLICENUS und LIMPACH (A. 192, 134) beschriebenen. Als einbasische Laktonsäure liefert das Saccharon direct Salze: $C_6H_7KO_6$ ist amorph, $C_6H_7NaO_6$ bildet wasserfrei luftbeständige rhombische Krystalle vom Axenverhältnisse $a:b:c = 0{,}5310:1:0{,}6044$, wasserhaltig verwitternde rhombische Krystalle $C_6H_7NaO_6 + H_2O$ vom Axenverhältnisse $a:b:c = 0{,}7044:1:0{,}6779$; $C_6H_7(NH_4)O_6$ krystallisirt in grossen luftbeständigen rhombischen Tafeln vom Axenverhältnisse $a:b:c = 0{,}3175:1:0{,}6779$; die Kupferverbindung ist eine grüne, spröde, gummiartige Masse, die Bleiverbindung, die aus den Lösungen aller genannten Salze durch Bleiessig gefällt wird, ein weisses amorphes Pulver. Kocht man Saccharon mit den Hydraten oder Carbonaten der Alkalien oder Erdalkalien, so entstehen Salze der Saccharonsäure, $C_6H_{10}O_7$: $C_6H_8K_2O$ ist amorph, $C_6H_8Na_2O_7$ bildet beständige, $C_6H_8(NH_4)_2O_7$ bei 100° zersetzliche Krystalle, $C_6H_8CaO_7$ ist ein spröder Gummi, $C_6H_8Ag_2O_7$ ein weisser, flockiger, in Wasser etwas löslicher Niederschlag, und das Kupfer- und Bleisalz sind amorph. Bei der Oxydation mit Silberoxyd giebt die Saccharonsäure Essigsäure, jedoch keine Glykolsäure, sie enthält also eine Methylgruppe, wie dies die Formel

$$\begin{array}{l} CH_3\ COOH \\ \quad \diagdown\ \diagup \\ \quad C(OH).CHOH.CHOH.COOH \end{array}$$

erkennen lässt; für Saccharon sind hiernach zwei Formeln möglich, je nachdem die eine oder die andere Carboxylgruppe an der Laktonbildung betheiligt ist. In der Saccharinsäure stehen, was ihre Reduction zu α-Methyl-Valerolakton beweist, die Gruppen CH_3 und COOH an dem nämlichen Kohlenstoffatome, wie dies die Formel

$$\begin{array}{l} CH_3\,COOH \\ \quad\diagdown\diagup \\ \quad C(OH).CHOH.CHOH.CH_2OH \end{array}$$

ausdrückt; das Saccharin selbst kann ein γ- oder δ-Lakton sein, und hat im ersteren, wahrscheinlicheren Falle, die Formel

$$\begin{array}{l} CH_3\,CO\text{————————}O \\ \quad\diagdown\diagup \qquad\qquad\quad | \\ \quad C(OH).CHOH.CH.CH_2OH \end{array}$$

(KILIANI, a. a. O.; HAUSHOFER, Kryst. 8, 379). Nach LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN (R. 14, 157) hätte man sich seine Entstehung derartig vorzustellen, dass z. B. die Gruppe —CHOH .CHOH.COH des Traubenzuckers, unter Wasser-Anlagerung und -Wiederabspaltung, in —CHOH.CH.CHOH (mit O-Brücke zwischen den beiden letzten C), und dieses durch intramoleculare Umlagerung zunächst in $—CHOH.CH_2.COOH$, und weiterhin in $—C(CH_3)(OH).COOH$ überginge, worauf dann schliesslich die COOH-Gruppe Lakton-bildend zu wirken hätte.

Nach CUISINIER (S. ind., 19, 337) sollte Traubenzucker, der in neutraler oder schwach saurer Lösung ganz beständig ist, bei längerem Stehen in alkalischer Lösung, unter Luftabschluss, eine völlige Spaltung in Saccharin und einen optisch-inactiven gährungsunfähigen Stoff, von einem, dem der Glykose gleichkommenden Reductionsvermögen erleiden; in Gegenwart von viel Alkali tritt weitere Zersetzung zu braunen, humusartigen Körpern ein, und es wird viel Sauerstoff absorbirt, so dass sich z. B. in geschlossenen, mit Luft, oder besser mit Sauerstoff gefüllten Flaschen, eine bedeutende Verminderung des Luftdruckes beobachten lässt. Wie KILIANI (a. a. O.) bewies, findet indess eine solche Spaltung nicht statt, auch ist Saccharin keineswegs das einzige Product der Reaction, vielmehr treten auch andere Säuren auf, besonders Milchsäure; NENCKI und SIEBER (J. pr. II, 26, 5) haben sogar angenommen, dass Glykose nach der Gleichung $C_6H_{12}O_6 + H_2O = C_3H_6O_3 + C_3H_3O_4$ zunächst in Milchsäure und ein Hydrat des Glycerinaldehydes zerfalle, die sich dann zu Saccharinsäure condensiren sollen:

$$\begin{array}{l} CH_3CHOH.COOH + CH(OH)_2.CHOH.CH_2OH \\ CH_3COOH \\ \quad\diagdown\diagup \\ = C(OH).CHOH.CHOH.CH_2OH; \end{array}$$

der Versuch bestätigt aber die Entstehung von Glycerinsäure

nicht (KILIANI, B. 17, 1302). Nach HERMANN und TOLLENS lässt sich jedoch die Saccharinsäure allerdings als eine substituirte Milchsäure betrachten, wie die Formeln

$$CH_3.CHOH.COOH \text{ und}$$

$$CH_3.C{<}^{OH}_{CHOH.CHOH.CHOH.COOH}$$

dies zeigen. Die Zersetzung des Traubenzuckers in Alkali- (nicht aber in Ammoniak-)haltiger Lösung, unter beträchtlicher Sauerstoffabsorption, findet nach DUCLAUX (C. r. 103, 881 und 104, 294; Z. 37, 335) namentlich im Sonnenlichte rasch statt; Saccharin wurde hierbei unter den Zersetzungsproducten nicht nachgewiesen, sondern nur Kohlensäure, Oxalsäure, Essigsäure, viel Ameisensäure (bis zehn Procent), Ulminstoffe, und als Ergebniss gleichzeitiger Desoxydation drei bis fünf Procent Alkohol. Auch im luftleeren Raume entstanden bei der Insolation alkalischer Glykoselösung Kohlensäure und Alkohol.

Umlagerung der d-Glykose durch Alkalien. Durch kleine Mengen Alkalien und alkalisch reagirender Verbindungen werden, wie LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN zeigten, gewisse nahe verwandte Aldosen und Ketosen in einander umgewandelt, und so sind auch d-Glykose, d-Mannose, und d-Fruktose wechselseitig in einander überführbar, jedoch stets nur zu einem bestimmten Theile, und ohne dass bisher ein strenger Gleichgewichtszustand nachgewiesen werden konnte (R. 14, 156 und 203; 16, 262; B. 28, 3078; Z. 45, 949 und 1090; 47, 1026). Als eigentliches Agens dieser Umwandlungen muss man die Hydroxyl-Ionen ansehen, denn die Hydrate der Alkalien und Erdalkalien, das Ammoniak, die Alkalicarbonate, verschiedene Alkalisalze, das Phenylhydrazin (TANRET, Bl. III, 47, 392), u. s. f., wirken sämmtlich analog, und zwar langsam bei gewöhnlicher Temperatur, sehr rasch und unter starker Gelbfärbung und Zersetzung bei 100°, und mit mittlerer Geschwindigkeit bei 70°, wobei die Drehung in allen Fällen gegen 0° zu abnimmt. Für etwa 20procentige Lösungen von Glykose z. B., die fünf Minuten mit 2,5 Proc. KOH, bezw. zehn Minuten mit 5 Proc. KOH gekocht worden waren, ergab sich, dass (dem Reductionsvermögen gemäss) noch 82 bezw. 75 Proc. Hexosen vorhanden blieben, die aus 49 Proc. d-Glykose + 5 Proc. d-Mannose + 28 Proc. d-Fruktose, bezw. aus 44 Proc. d-Glykose + 6 Proc. Mannose + 25 Proc. Fruktose bestanden; doch sind die Zahlen für Fruktose vermuthlich zu hoch, da die Alkalien neben dieser stets auch noch andere isomere Ketosen erzeugen

(R. 16, 278), darunter Pseudo-Fruktose und Glutose (s. diese). Versuche, bei denen auf je 100 g Traubenzucker in 20 procentiger wässeriger Lösung 1 g KOH, 25 bis 50 ccm n-NaOH, 3 g NH_3, 0,5 bis 50 g CaO, 2,5 bis 5 g MgO, 12,5 bis 25,0 g Na_2CO_3, 125 g $KHCO_3$ oder $NaHCO_3$, und 125 g Kaliumacetat bei 18 bis 100° 15 Minuten bis acht Tage einwirkten, führten zu ganz ähnlichen Resultaten. Parallel mit den Umwandlungen verlaufen die Abnahmen und Veränderungen der Rotation: Erwärmt man z. B. 20 g Glykose-Anhydrid, das nebst 10 ccm n-KOH zu 500 ccm gelöst ist, auf 63°, so beträgt die Drehung nach 10, 20, 30, 40, 50, 85 und 135 Minuten $\alpha = +5°30'$, $4°20'$, $3°10'$, $2°20'$, $1°50'$, $0°43'$, und $+0°10'$, sie fällt also allmählich, anfangs rascher und dann langsamer, und schliesslich ist α_D von $+46°$ auf $\pm 0°$ gesunken, ohne dass die Lösung merklich nachgedunkelt, oder mehr als ein ganz geringer Bruchtheil des Alkalis an organische Säuren gebunden wäre; löst man 5 g Glykoseanhydrid nebst 25 ccm n-KOH (= 1,4 g KOH) kalt zu 50 ccm, so findet man, nach 1/4-, 3/4-, 20-, 24-, 48-, 72-, 97-, und 117 stündigem Stehen in der Kälte, $\alpha = +8°27'$, $8°13'$, $5°48'$, $4°54'$, $1°48'$, $0°18'$, $-0°26'$, und $-0°40'$, es ist also α_D von $+42°$ auf $-3{,}5°$ zurückgegangen, und zwar unter schwacher Gelbfärbung der Lösung und Bindung von etwa 60 Proc. des Alkalis an Säuren (Saccharinsäure?); löst man endlich 100 g Glykose nebst 6 g CaO zu 400 ccm, so ist die Rotation schon nach einigen Stunden vollkommen verschwunden.

Was den Mechanismus der Umlagerung betrifft, so nahmen LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN anfangs an, dass sich z. B. die Gruppe CHOH.COH des Traubenzuckers zunächst, unter Anlagerung und Wiederabspaltung von einem Molecül Wasser, in die bei * asymmetrische und daher in zwei Formen existenz-

                              O
                            /   \
fähige Gruppe —CH . CHOH umlagere, die dann theilweise in die
                                *
einer Säure —CH_2.COOH, hauptsächlich aber in —CO.CH_2OH, also in die der d-Fruktose übergehe; diese könnte dann entweder zunächst —COH.CH_2 und weiterhin —CHOH.COH, d. i. Mannose,
          \   /
            O

                                  *
ergeben, oder zunächst —CH.CHOH, und dann unter Hydratation
                                 \   /
                                   O

und Deshydratation Mannose. Indessen ist, wie die genannten

Forscher später selbst einsahen (R. 16, 259), diese Theorie nicht ausreichend, namentlich was die verschiedenen möglichen Ketosen und ihre Umlagerung betrifft, auch versagt sie nach FISCHER (H. 26, 60; N. Z. 42, 19) hinsichtlich der ganz analogen Umlagerung der d-Galaktose (s. diese), und endlich machen die Beobachtungen über die künstlichen Glykoside (s. unten) das Bestehen der vorausgesetzten Zwischenformen unwahrscheinlich; nach FISCHER handelt es sich vermuthlich um gleichzeitige Oxydation und Reduction am nämlichen asymmetrischen Kohlenstoff-Atome, und auf diese Ansicht laufen auch in gewissem Sinne die Deutungsversuche von ARMSTRONG hinaus (N. 73, 128). WOHL erklärt, in Erweiterung seiner schon oben, bei Besprechung der Rohglycerose erwähnten Anschauung (B. 33, 3093), die Umlagerung in alkalischer Lösung aus der bekannten gegenseitigen Verschiebung zwischen Aldo- bezw. Keto-Form und Enol-Form. Traubenzucker und d-Mannose haben die gemeinsame Enol-Form —CHOH—C(OH) = CHOH, die aber auch eine Enol-Form der d-Fruktose ist, es wird sich also aus jedem einzelnen der drei Zucker in alkalischer Lösung diese gemeinschaftliche Enolform bilden, und bei ihrer Rückverwandlung auch wieder alle drei Zucker zusammen liefern; da aber die entsprechenden Uebergänge mit verschiedenen Geschwindigkeiten erfolgen, und auch von anderen Umsetzungen begleitet werden, so lässt sich ein strenger Gleichgewichtszustand von vornherein gar nicht erwarten. Den Uebergang zu den isomeren Ketonen, wie Glutose u. dgl. (s. diese), vermittelt jedenfalls die für die Fruktose noch mögliche zweite Enolform —C(OH) = C(OH)—CH_2OH.

Beim Lösen von Traubenzucker in verdünnter Kalilauge tritt, wie SKRAUP und KÖNIG besonders nachwiesen, bei gewöhnlicher Temperatur keine binnen kürzerer Zeit nachweisbare Umlagerung ein (B. 34, 1115).

Den Alkalien analog wirkt auch Bleioxydhydrat und Bleiessig auf d-Glykose und andere Hexosen ein, und zwar handelt es sich hierbei nicht, wie SVOBODA (Z. 46, 107) aus seinen Versuchen folgern zu sollen glaubte, um Zerstörungen der Zucker, sondern um Umlagerungen (LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN, B. 15, 92 und 16, 262; Z. 46, 669 und 47, 1026). Diese erfolgen indessen nicht in ganz gleicher Weise wie durch Alkalien, namentlich entsteht aus d-Glykose nur wenige oder gar keine d-Fruktose und Pseudo-Fruktose, dagegen neben Mannose viel Glutose. Erwärmt man z. B. Traubenzucker in 20procentiger Lösung mit

5 Proc. KOH drei Stunden auf 70°, bezw. mit 10 Proc. $Pb.(OH)_2$ eine Stunde auf 100°, so sinkt, unter Verlust von etwa 15 Proc. des ursprünglichen Reductionsvermögens, die Drehung auf ± 0° bezw. + 35,5°, es lassen sich durch Kochen mit Salzsäure zerstören 48 bezw. 17 Proc. des vorhandenen Zuckers, und der Rückstand zeigt dann noch + 45 bezw. 43° Drehung; Fruktosen sind demnach durch das Bleioxydhydrat nicht oder kaum gebildet worden, Glutose aber im Betrage von etwa 20 Proc. des anfänglichen Traubenzuckers. — Ueberschüssiger Bleiessig erzeugt beim Stehen mit Glykoselösung schon in der Kälte binnen 24 Stunden nachweisbare, und binnen 48 Stunden erhebliche Mengen d-Mannose, beim Erwärmen auf 100° aber bereits binnen zehn Minuten; setzt man zu Glykoselösung einen Ueberschuss von Bleiessig, so beträgt die Drehung nach zehn Minuten in der Kälte + 44°, und beim Erwärmen auf 100° + 11°, und wenn man mit Essigsäure neutralisirten Bleiessig benutzt, + 49° bezw. + 11°.

Wie schon LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN wahrnahmen (R. 14, 156 und 203; 16, 261), bewirken auch alkalisch reagirende Salze, wie z. B. Acetate und (schwächer) Tartrate, die genannten Umwandlungen, und nach PRINSEN-GEERLIGS (Chz. 21, R. 150; 23, R. 38) erfolgen diese bei solchen Salzen, sowie auch bei Neutralsalzen, ganz allgemein, und völlig proportional der Dissociation in wässeriger Lösung; während daher z. B. 10procentige Glykoselösung mit einer 2,5 Procenten K_2O oder Na_2O äquivalenten Alkaliacetat-Lösung vorsichtig erwärmt, rasch fast 66 Proc. ihrer Rotation einbüsst und Fruktose sowie Mannose ergiebt, tritt diese Reaction bei schwächer dissociirten Verbindungen viel langsamer und unvollkommener ein. Einige Versuche zur Ermittelung des Einflusses von Temperatur und Concentration stellte ebenfalls PRINSEN-GEERLIGS an (D. Z. 23, 292): beim Erwärmen von 60 ccm 25 procentiger Glykoselösung mit 4,47 g KCl oder mit der äquivalenten Menge anderer Kaliumsalze, durch drei Stunden auf 100°, sank die Drehung für KCl um 0,7°, für KBr um 0,9°, für KNO_3 um 0,8°, für $KClO_3$ um 0,1°, für K_2SO_4 um 0,8°, für Kaliumoxalat um 7,5°, für Kaliumtartrat um 11,7°, und für Kaliumacetat um 15,3 Proc.; durch vierstündiges Erwärmen einer + 69° polarisirenden Glykoselösung mit Kaliumacetat verminderte sich die Rotation bei 100°, und bei Zusätzen (in Procenten der Lösung) von 0,13, 0,25, 0,50, 1,00, 1,50, 2, 4, 6, 8 und 10 Proc. Acetat, um 3,3, 5,7, 6,9, 8,3, 10,0, 11,1, 14,0, 16,0, 18,8 und 22,5°. Einige andere Chloride und Acetate wirkten ganz analog.

Schwefelwasserstoff. Durch Schwefelwasserstoff wird Glykose weder in wässeriger, noch in alkoholischer Lösung irgendwie verändert, wie DUBRUNFAUT, MAUMENÉ und auch FISCHER (B. 27, 674) fanden.

Schwefelsäure. In kalter concentrirter Schwefelsäure löst sich, wenn jede Temperaturerhöhung vermieden wird, Glykose ohne Schwärzung auf, und es entsteht Glykosesulfosäure (PÉLIGOT, A. ch. II, 67, 108). Nach HÖNIG und SCHUBERT (M. 6, 746; 7, 474), sowie nach STORER (C. 1900b, 1069), ist diese Reaction keineswegs einfacher Natur; reibt man einen Theil Glykoseanhydrid und einen Theil eiskalte concentrirte Schwefelsäure zusammen, so wirkt diese zunächst unter Wasserabspaltung condensirend, und es bilden sich leicht lösliche Sulfosäuren, die sich erst auf Zusatz von Aether oder viel (20 Theilen) absolutem Alkohol ausscheiden. Arbeitet man bei etwas höherer Temperatur, oder lässt man die erwähnten Sulfosäuren längere Zeit stehen, so wird ein Theil der Sulfogruppen abgespalten, und es fallen niedrigere, schwer lösliche Verbindungen in jenen charakteristischen Formen- und Grössenverhältnissen aus, wie sie weiter oben bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Cellulose und Stärke beschrieben wurden. Mit den daselbst erwähnten Dextrinen scheinen auch jene identisch zu sein, die beim Kochen dieser Sulfosäuren in alkoholischer Lösung unter Abspaltung aller Sulfogruppen entstehen; sie haben sämmtlich die Formel $C_6H_{10}O_5$, sind rein weiss, amorph, sehr hygroskopisch, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, zeigen desto geringeres Reductions- und desto grösseres Drehungs-Vermögen bei je höherer Temperatur sie entstanden ($\alpha_j = +88,33^0$ wenn $t = 5^0$ C., $\alpha_j = +138,64^0$ wenn $t = +35^0$ C. war), werden durch Jod nicht gefärbt, durch Diastase kaum verändert, und durch verdünnte Säuren in Glykose übergeführt. Auch MUSCULUS und MEYER (Bl. II, 18, 66; C. r. 92, 528) gewannen, durch Zusatz von viel absolutem Alkohol zu einer Lösung von Glykoseanhydrid in concentrirter Schwefelsäure, einen weissen, amorphen, hygroskopischen, aber nicht zerfliesslichen Körper von Dextrinnatur; er hat die Formel $C_{18}H_{28}O_{14} . C_2H_6O$, verliert das anhaftende Molecül Alkohol bei 100°, und ist dann sehr zerfliesslich, und liefert beim Kochen mit Wasser $C_{18}H_{28}O_{14} . H_2O$ (vielleicht $3\,C_6H_{10}O_5$?), als gelbe amorphe, süssliche Substanz, die in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich ist, Kupferlösung nicht reducirt, nicht gährt, ein Drehungsvermögen $\alpha_D = +130^0$ besitzt, und bei mehrstündigem Kochen mit Schwefelsäure Glykose giebt.

Beim Kochen von 50 g Traubenzucker mit 500 ccm 2½ procentiger Schwefelsäure durch 12 Stunden auf dem Wasserbade entstehen nach SCHEIBLER und MITTELMEIER (B. 24, 301) reichliche Mengen Isomaltose (s. diese); die Angabe von ROSIN (Chz. 27, 172), dass bei längerem Kochen auch d-Fruktose gebildet werde, bedarf der Prüfung.

Uebergiesst man Traubenzucker mit einem noch warmen Gemenge gleicher Theile Schwefelsäure-Monohydrates und Wassers, so enthalten die entweichenden Dämpfe eine beträchtliche Menge Furol (GUYARD, Bl. 41, 289). Beim Kochen mit Schwefelsäure mittlerer Concentration beobachtete WINDISCH etwas Furol (Chz. 24, R. 7), beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entstehen Ameisensäure (MALAGUTI, A. 17, 61), Lävulinsäure (s. bei Fruktose), und Humusstoffe (PÉLIGOT, A. ch. II, 67, 178); letztere, deren Natur noch wenig bekannt ist, werden beim Rohrzucker näher besprochen werden. Saccharin wird, entgegen der Angabe CUISINIER's (S. ind. 19, 337), weder durch Schwefelsäure noch durch irgend eine andere Säure aus Glykose gebildet (KILIANI, B. 15, 2953).

Schwefelsäure von fünf Proc. giebt nach OST (Chz. 20, 762) schon bei 80° viel braune Zersetzungsproducte, während nach CONRAD und GUTHZEIT (B. 19, 2569) solche von sieben bis acht Procent selbst bei längerem Kochen den Traubenzucker nicht merklich angreifen soll; je concentrirter man die Säure nimmt, desto mehr Humusstoffe erhält man, und desto unlöslicher sind diese in kalter Kalilauge. Kocht man z. B. 10,5 g Glykose mit 25 ccm Schwefelsäure, die 1,75, 8,60, 11,80, 15,23, 23,20 g H_2SO_4 enthält, 17 Stunden rückfliessend im Wasserbade, so verbleiben 0,20, 0,95, 2,40, 3,00, 3,29 g Humussubstanz, von 62,3 bis 65,17 Proc. Kohlenstoff-, und 4,4 bis 4,5 Proc. Wasserstoffgehalt (CONRAD und GUTHZEIT, B. 19, 2849). Parallel mit dieser Reaction, die den Traubenzucker in Wasser und Humusstoffe spaltet, scheint (jedoch in weit geringerem Umfange) eine zweite, nach der Gleichung $C_6H_{12}O_6 = H_2O + H.COOH + C_5H_8O_3$ zu erfolgen, die die Ameisensäure und Lävulinsäure erzeugt. Durch 17stündiges rückfliessendes Kochen von 10,5 g Glykose mit 50 bezw. 25 g Wasser und 3,50 bezw. 1,75 g H_2SO_4, wurden 0,13 bezw. 0,20 g Humus, 0,54 bezw. 0,56 g Lävulinsäure und andere Säuren, 0,25 bezw. 0,23 g Ameisensäure, und 8,54 bezw. 8,87 g unzersetzter Substanz erhalten, ferner aus 52,6 g Glykose im Mittel 0,83 g Humus, 2,78 g Lävulinsäure und andere Säuren, 1,21 g Ameisen-

säure, und 43,7 g unzersetzte Substanz; aus 50 g Glykose, 50 g H_2SO_4 und 450 g Wasser konnten nach sechstägigem Kochen Tollens und Grote (A. 206, 207) nur 0,0377 g lävulinsaures Silber abscheiden.

Salzsäure. Schon Salzsäure von sieben bis zehn Procent greift Glykose rascher und energischer an als Schwefelsäure, und erzeugt viel mehr, und in Alkali viel löslichere Humusstoffe. Tollens und Grote erhielten nach eintägigem Kochen von 30 g Traubenzucker mit 100 g concentrirter Salzsäure schon 0,85 g lävulinsaures Silber, und als Conrad und Guthzeit 10,5 g mit 50 ccm concentrirter Salzsäure im Einschlussrohre 17 Stunden auf 100° erhitzten, fanden sie sowohl den Zucker als die organischen Säuren gänzlich zersetzt, und nur Humussubstanz vorhanden; kocht man 10,5 g Glykose mit 50 ccm Salzsäure, die 4,78, 9,6, 17,0, 22,0 g HCl-Gas enthält, 17 Stunden rückfliessend im Wasserbade, so verbleiben 1,0, 1,70, 4,15, 4,50 g Humus von 64,5 bis 66,5 Proc. Kohlenstoff- und 4,0 bis 4,6 Proc. Wasserstoffgehalt. Auf dieselbe Weise ergeben 10,5 g Traubenzucker mit 50 ccm Wasser und 4,42 bezw. 4,78 g HCl-Gas binnen 17 Stunden 0,9 bezw. 1,0 g Humus, 3,10 bezw. 3,12 g Lävulinsäure und andere Säuren, 1,24 bezw. 1,35 g Ameisensäure, und 3,07 bezw. 2,73 g unzersetzte Substanz; ebenso 52,6 bezw. 105,0 g im Mittel 4,76 bezw. 19,0 g Humus, 15,53 bezw. 31,1 g Lävulinsäure und andere Säuren, 6,51 bezw. 13,1 g Ameisensäure, und 14,52 bezw. 29,0 g unzersetzte Substanz (Conrad und Guthzeit, B. 19, 2575). In Gegenwart von Harnstoff bilden sich stickstoffhaltige Humussubstanzen, die vielleicht mit den Farbstoffen des normalen und diabetischen Harnes identisch sind (Udránszky, H. 11, 537; 12, 33). Ob bei Luftabschluss Humusstoffe anderer Natur entstehen als bei Luftzutritt, ist nicht mit genügender Sicherheit festgestellt, ebenso auch nicht, ob Lävulinsäure in anderen Mengenverhältnissen auftritt; viel Lävulinsäure wird, wie aus den oben angeführten Zahlen hervorgeht, überhaupt nicht gebildet, und nach Tollens und Wehmer (A. 243, 314; N. Z. 20, 81) sind zum sicheren Nachweise lävulinsauren Silbers mindestens 5 g Glykose nöthig. Kohlensäure entsteht stets nur in geringen, ein Procent kaum überschreitenden Mengen (Tollens und Mann, Z. ang. 1896, 40), Furol nur in Spuren (Windisch, Chz. 24, R. 7); Stoklasa erhielt davon, beim Destilliren von 100 g Traubenzucker mit 12 procentiger Salzsäure nach dem Tollens'schen Verfahren, nur 0,222 g (Z. B. 23, 295), Weiser (L. V., 52, 219) höchstens 0,36 g.

Nach BERTHELOT und ANDRÉ (C. r. 123, 567) ergiebt starke Salzsäure fast nur Humusstoffe, verdünnte aber wirkt in viel complicirterer Weise ein, als frühere Forscher annahmen, indem neben einander dreierlei Reactionen verlaufen: erstens entsteht unter Wärmeentwickelung Glykosan, und aus diesem unter Wasserabspaltung Humussubstanz; zweitens erfolgt directe Abspaltung von Ameisensäure und Lävulinsäure; drittens wird durch eine besondere Art des Zerfalles Kohlensäure freigemacht, die bis zwei Proc. Glykose betragen kann.

Durch Einleiten trockenen Salzsäuregases in eine eiskalte alkoholische Traubenzuckerlösung erhielt GAUTIER (Bl. II, 22, 145; B. 7, 1549) eine Substanz, die er für sog. „Diglykose“ hielt, die aber FISCHER als Aethyl-Glykosid erkannte (s. dieses); bei der Condensation mittelst vier Theilen concentrirter Salzsäure bei 10 bis 45° entsteht nach FISCHER (B. 23, 3687; Z. 41, 210) Isomaltose $C_{12}H_{22}O_{11}$ (s. diese). GRIMAUX und LEFÈVRE (C. r. 103, 146; Z. 36, 877) arbeiteten bei höherer Temperatur, indem sie eine Lösung von einem Theile Glykose in acht Theilen concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade in der Luftleere destillirten, den in einem Theile Wasser gelösten Syrup mit Alkohol von 90 Proc. fällten, und ihn, nach fünf- bis sechsmaliger Wiederholung dieser Operation, im luftleeren Raume concentrirten; es entstand so eine weisse, sehr hygroskopische, dextrinähnliche Masse $C_{18}H_{32}O_{16}$ (vielleicht $3\,C_6H_{10}O_5 + H_2O$), die die Drehung $\alpha_D = +97{,}48^0$ besass, etwa ein Viertel so stark wie Traubenzucker reducirte, und durch verdünnte Säuren, nicht aber durch Diastase, allmählich in Glykose verwandelt wurde. Vielleicht ist sie mit der dextrinartigen, „Glykosin“ genannten Substanz identisch, die beim zweistündigen Erwärmen sehr concentrirter Glykoselösung (80 Proc.) mit etwas Salzsäure (schon von 0,1 Proc.) auf 105° gebildet wird (WOHL, B. 23, 2097), durch viel absoluten Alkohol ausgefällt werden kann, und nach OST (Chz. 19, 1507) auch zurückbleibt, wenn man eine Lösung von 100 g Glykose in 400 ccm kalter Salzsäure vom specifischen Gewichte 1,17 in dünner Schicht über Aetzkalk verdunsten lässt; sie zeigt $\alpha_D = +123{,}8^0$, besitzt ein Reductionsvermögen, das 11,3 bis 14,8 Proc. von dem der Maltose beträgt, wird durch Diastase nicht verändert, und giebt bei der Hydrolyse mit Schwefelsäure etwa 93,5 Proc. reinen und leicht krystallisirenden Traubenzucker. Verreibt man 5 g Glykose oder Stärke mit 20 ccm der nämlichen Salzsäure und lässt einige Tage stehen, so erhält

man in beiden Fällen den nämlichen, mit obigem Glykosin aber nicht identischen Körper, der $\alpha_D = +75^0$ zeigt, und bisher nicht näher untersucht ist.

In absolut methylalkoholischer Lösung wird Traubenzucker schon durch kleine Mengen Salzsäure gänzlich zersetzt, sowohl in Form des Anhydrides wie des Hydrates, und das Drehungsvermögen schwindet dabei sehr rasch fast vollkommen; die Ursache dieser auffälligen Erscheinung ist bisher nicht erforscht (TREY, Z. Ph. 18, 193; 22, 424). FISCHER erhielt bei der Einwirkung geringer Mengen Salzsäure auf Glykose in methylalkoholischer Lösung Methyl-Glykosid (s. unten).

Phosphorsäure. In Phosphorsäure löst sich Glykose ohne Schwärzung auf, und ergiebt nach WEHMER (B. 20, 2616) beim Kochen keine Lävulinsäure. Nach BERTHELOT und ANDRÉ hingegen entstehen, beim Erhitzen von 3,349 g Traubenzucker mit 16,78 g Phosphorsäure und 19,5 g Wasser im geschlossenen Rohre, auf je 100 Theile Traubenzucker nach 115, 168 und 648 Stunden 1,47, 1,40 und 2,07 Proc. Kohlensäure, 0,17, 0,59 und 1,19 Proc. Kohlenoxyd, 6,65, 10,70 und 11,90 Proc. Ameisensäure, 20,70, 37,10 und 39,88 Proc. Lävulinsäure, 16,90, 23,10 und 23,60 Proc. Humussäure, 42,01, 27,11 und 21,36 Proc. Wasser und unbestimmte Stoffe, und es verbleiben 12,10, 0 und 0 Proc. unveränderter Zucker; beim Destilliren in offenen Gefässen entwickelt sich die Kohlensäure viel rascher und reichlicher, auch entweicht etwas Furol (C. r. 123, 567).

Salpetersäure. Bei der Oxydation von Glykose mit Salpetersäure entsteht, neben Oxalsäure und Rechtsweinsäure (KILIANI, A. 206, 175), hauptsächlich Rechts-Zuckersäure, $C_6H_{10}O_8$, die schon von SCHEELE, sowie von BERGMAN (A. ch. I, 14, 79) beobachtet, aber erst von GUÉRIN-VARRY (A. 8, 24), TROMMSDORFF (A. 8, 36), ERDMANN (A. 21, 1), THAULOW (A. 27, 113), HEINTZ (P. 61, 315; 105, 235; 111, 165), und LIEBIG (A. 113, 4) näher untersucht wurde. d-Zuckersäure bildet sich auch bei der Oxydation von d-Glykonsäure mit Salpetersäure, tritt bei der Oxydation der Glykose sowie der Baumwollcellulose mit Brom oder Chlor als Nebenproduct auf (HERZFELD, N. Z. 9, 183; TOLLENS, B. 32, 2594), entsteht auch, wie schon BERZELIUS vermuthete, bei der Oxydation gewisser Eiweissstoffe, z. B. nach NEUBERG (B. 34, 3963) aus Eigelb-Albumin, dagegen nach HABERMANN und EHRENFELD (H. 35, 238) nicht aus Caseïn, und ist als ein, für das Vorhandensein von d-Glykose oder Glykose-liefernden Gruppen

charakteristisches Derivat anzusehen (Tollens und Gans, B. 21, 2149; Sohst und Tollens, A. 245, 1); doch ist hierzu einschränkend zu bemerken, dass auch die Glykuronsäure, sowie die, bisher allerdings nur synthetisch erhaltene d-Gulose (s. diese), zu d-Zuckersäure oxydirt werden kann (Fischer und Piloty, B. 24, 521).

Der Versuch, Zuckersäure aus d-Glykonsäure durch Oxydation im thierischen Organismus darzustellen, führte bisher nur theilweise zum Ziele; Kaninchen z. B. verbrennen 7 bis 15 g Glykonsäure, die man ihnen per os eingiebt, vollständig (Salkowski, H. 27, 539; Mayer, B. 34, 492), nach subcutaner Injection von 15 g der Säure oder ihres Natriumsalzes wird hingegen nach Mayer eine kleine Menge Zuckersäure, etwa 1,6 g im Harne ausgeschieden; dies ist um so merkwürdiger, als die Glykuronsäure, die als Aldehydsäure der Zuckersäure zu betrachten ist (s. unten), unter gleichen Umständen keine Zuckersäure ergiebt, und als diese selbst nach Pohl (C. 96 b, 388) im thierischen Organismus völlig verbrannt wird.

Zur Darstellung der Zuckersäure ging man früher, nach einer Vorschrift Heintz's, meist vom Rohrzucker aus, Tollens und Sohst (Chz. 11, 99 und 1178; C. 87, 1343) sowie Sohst (A. 245, 2; N. Z. 20, 74) zeigten aber, dass die Stärke ein weit geeigneteres Rohmaterial ist, da sie keine Veranlassung zur Entstehung von Nebenproducten giebt. Man dampft den Brei von einem Theile Stärke und einem Theile Wasser mit fünf Theilen Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1,15 in einer flachen Schale auf dem Wasserbade, zuletzt bei 60 bis 70°, zum Syrup ab, verdünnt mit einem gleichen Volumen Wasser, sättigt heiss mit trockenem Kaliumcarbonat, und säuert stark mit Essigsäure an; der alsbald entstehende Niederschlag von saurem zuckersaurem Kalium wird wiederholt abgesaugt und abgepresst, auf porösen Thonplatten von der Mutterlauge befreit, und einige Male aus Wasser, unter Zusatz von reiner Knochenkohle, umkrystallisirt. Nach Beiley (N. 43, 110) erhält man das Salz rasch und recht rein, wenn man die eine Hälfte des Oxydationsgemisches mit concentrirter Kalilauge neutralisirt, und sobald Trübung eintritt, die andere Hälfte zusetzt. Das saure Kaliumsalz löst man in Antheilen von etwa 15 g in Wasser nebst etwas Ammoniak, verjagt den Ueberschuss des letzteren, kühlt ab, und trägt die Flüssigkeit in eine kalte Silbernitrat-Lösung ein; den Niederschlag, der bei längerem Umrühren körnig wird, wäscht man völlig aus, suspen-

dirt ihn in kaltem Wasser, zersetzt ihn genau mit Salzsäure, und concentrirt das Filtrat. Viel zweckmässiger ist es nach MAYER, das Kaliumsalz mittelst Bleiessig in die Bleiverbindung überzuführen, diese mit Schwefelwasserstoff zu zerlegen, und das Filtrat einzudampfen. Aus dem farblosen, dicken Syrupe bilden sich bald Krystalle, die aber nicht, wie ihre ersten Beobachter, GUÉRIN-VARRY und ERDMANN, annahmen, Zuckersäure $C_6H_{10}O_8$ oder COOH.(CHOH)$_4$.COOH sind, sondern deren Lakton, $C_6H_8O_7$, und zwar vermuthlich

$$\mathrm{COOH.CHOH.\overbrace{CH.(CHOH)_2.C}^{O} = O},$$

also die γ-Laktonsäure, darstellen.

Das Zuckersäure-Lakton, $C_6H_8O_7$, bildet feine, dünne, dreieckige oder trapezförmige, nicht zerfliessliche Blättchen vom Smp. 130°, die sich in Wasser leicht auflösen; beim Stehen dieser Lösung geht ein Theil des Laktones in die Säure selbst über, und zwischen beiden tritt ein Gleichgewichtszustand ein. Die Rotation des Laktones beträgt gleich nach dem Lösen für $c = 10{,}21$ $\alpha_D = +38°$, nach VAN EKENSTEIN und JORISSEN für $c = 2$ $\alpha_D = +41{,}6°$ (Z. Ph. 21, 383), und fällt allmählich auf $+22°$; FEHLING'sche Lösung wird nicht reducirt (KILIANI, B. 14, 2529), wohl aber heisse ammoniakalische Silberlösung. Trocknet man das Lakton, oder erhitzt man es längere Zeit auf 100°, so wird Wasser abgespalten, und es entsteht eine braune, saure, stark reducirende Masse; bei stärkerem Erhitzen erfolgt völlige Zersetzung, und es sublimirt Brenzschleimsäure. Verbindungen der Laktonsäure sind nicht bekannt; durch Natriumamalgam wird sie nach FISCHER und PILOTY (B. 24, 521) zu Glykuronsäure und weiterhin zu d-Gulonsäure reducirt (s. unten).

Die freie d-Zuckersäure, $C_6H_{10}O_8$, ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich; beim Verdunsten der Lösung im Vacuum über Schwefelsäure erhielt HEINTZ (A. 51, 185) eine spröde, leicht in Wasser und Alkohol, aber nur schwer in Aether lösliche Masse, die an der Luft sofort Wasser anzog, und sich schon bei 100° zersetzte. Wie bereits CARLET (C. r. 53, 343) wahrnahm, ist die Zuckersäure rechtsdrehend, und zwar hat man nach HERZFELD (N. Z. 9, 183) für $c = 1{,}85$, $\alpha_D = +9{,}7°$, nach TOLLENS und SOHST (a. a. O.) $+8$ bis $+9°$; nach längerem Stehen beträgt die Rotation aber $\alpha_D = +22{,}5°$, man wird also, gleichgültig, ob man vom Laktone oder der Säure ausgeht, die nämliche, dem

entstehenden Gleichgewichtszustande entsprechende Enddrehung erhalten. Das elektrische Leitungsvermögen untersuchte OSTWALD (J. pr. II, 32, 342). FEHLING'sche Lösung wird nicht reducirt, wohl aber ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung. Durch Natriumamalgam wird die Zuckersäure nicht reducirt (WACHTEL, Ö. 6, 336), durch Kochen mit zehnprocentiger Kalilauge nicht nachweisbar in d-Mannozuckersäure umgelagert (HOLLEMAN, R. 17, 323); beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 140 bis 150° entsteht, neben tieferen Zersetzungsproducten, etwas Adipinsäure, $COOH.(CH_2)_4.COOH$ (DE LA MOTTE, B. 12, 1572), und beim anhaltenden rückfliessenden Kochen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure oder Schwefelsäure etwas Dehydroschleimsäure (HILL, Am. 25, 439; YODER und TOLLENS, B. 34, 3448 und Z. 51, 539). Beim Destilliren mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure erhält man Ameisensäure, bei der Oxydation mit viel concentrirter Salpetersäure (specifisches Gewicht 1,245) nach THOMPSON und LIEBIG (A. 113,1) Oxalsäure, Traubensäure (?) und Rechtsweinsäure, nach SIEWERT auch Blausäure und Kassonsäure (?), und bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat, Rechtsweinsäure, und zwar nur diese (FISCHER und CROSSLEY, B. 27, 394); die Kalischmelze liefert Oxalsäure und Essigsäure.

Als zweibasische Säure giebt die Zuckersäure zwei Reihen von Salzen; die sauren sind meist leicht krystallisirbar. Die Verbindungen $C_6H_9NaO_2$ und $C_6H_8Na_2O_8$ sind beide sehr löslich, und krystallisiren nur schwierig; $C_6H_9(NH_4)O_8$ bildet doppeltbrechende monokline Säulchen, die sich bei 15° in 81 Theilen, bei 100° in 4,1 Theilen Wasser lösen, und zeigt Rechtsdrehung, für $c = 2{,}03$ $\alpha_D = +5{,}84°$; $C_6H_8(NH_4)_2O_8$ ist gummös, und zerfällt bei der trockenen Destillation glatt in Wasser, Kohlensäure, Ammoniak, und Pyrrol C_4H_5N (BELL und LAPPER, B. 10, 1962), das indessen, nach BENDER's Ansicht, sich erst durch Einwirkung des Ammoniaks auf das primär abgespaltene Furan C_4H_4O bildet, indem $\begin{matrix} CH = CH \\ | \\ CH = CH \end{matrix}\!\!>\!O$ in $\begin{matrix} CH = CH \\ | \\ CH = CH \end{matrix}\!\!>\!NH$ übergeht, so wie nach HARRIES (B. 34, 1488) auch Bernsteinsäure-Aldehyd $\begin{matrix} CH_2-COH \\ | \\ CH_2-COH \end{matrix}$ beim Erhitzen mit Wasser nur Furan, beim Erwärmen mit Ammoniak bezw. Schwefelphosphor aber Pyrrol $\begin{matrix} CH = CH \\ | \\ CH = CH \end{matrix}\!\!>\!NH$,

bezw. Thiophen $\begin{matrix} CH = CH \\ | \\ CH = CH \end{matrix} \!\!>\! S$ liefert. In ähnlicher Weise wie das Ammoniaksalz ergiebt das homologe Aethylaminsalz Aethylpyrrol $C_4H_4(C_2H_5)N$, das Anilinsalz Phenylpyrrol $C_4H_4(C_6H_5)N$ und Tetroldianil $C_{16}H_{14}N_2$, und das p-Toluidinsalz Tetrolditolyl $C_{18}H_{18}N_2$ (ALTMANN, B. 14, 933). Wie CISZKIEWICZ (Dissert. 1879) beobachtete, wird das zuckersaure Ammonium in verdünnter Lösung bei 35 bis 40° C., durch einen nicht näher bekannten Spaltpilz in eine Art Gährung versetzt, als deren Producte Kohlensäure, Ammoniumcarbonat, Buttersäure und Pyrrol auftreten.

Die Verbindung $C_6H_8K_2O_8$ ist leicht löslich, krystallisirt jedoch gut, und zeigt nach VAN EKENSTEIN und JORISSEN für $c = 6$ $\alpha_D = +12{,}6°$ (Z. Ph. 21, 383); aus der Lösung fällt schon Essigsäure das saure Kaliumsalz $C_6H_9KO_8$, das rhombische glänzende Nadeln bildet, deren Dicke und charakteristische trapezförmige Flächen sie auch zum mikroskopischen Nachweise der Zuckersäure sehr geeignet machen (BEHRENS), sich bei 7° C. erst in 90 Theilen, bei höherer Temperatur aber in viel weniger Wasser löst, stark sauer reagirt, und vollkommen getrocknet luftbeständig und haltbar ist. Löst man 5 g davon in 10 ccm Wasser, und erhitzt mit sieben Tropfen Salzsäure vom specifischen Gewichte 1,19 etwa fünf Minuten bis fast zum Sieden, so zeigt die erkaltete Lösung im 200 mm-Rohre eine Drehung von $+3°$ (FISCHER, B. 23, 2621). Bei langsamem Erhitzen dieses Salzes mit sechs Molecülen Fünffach-Chlorphosphor auf 85°, erhält man Chlormukonsäure $C_6H_4Cl_2O_4$, die mit nascirendem Wasserstoffe Hydromukonsäure $C_6H_8O_4$ und Adipinsäure $C_6H_{10}O_4$ giebt (LIÈS-BODART, A. 100, 325; DE LA MOTTE, B. 12, 1572; BELL, B. 12, 1771). Erhitzt man 5 g des Salzes mit 15 g concentrirter Salzsäure drei Stunden auf 150°, so entstehen etwa 33 Proc. Dehydroschleimsäure $C_6H_4O_5$, d. i. Furan-Dicarbonsäure $C_4H_2O(COOH)_2$, ferner Kohlensäure, Brenzschleimsäure $C_5H_4O_3$, d. i. Furan-Monocarbonsäure $C_4H_3O.COOH$, und etwas Diphenylenoxyd $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!>\! O$ (SOHST und TOLLENS, a. a. O.; SCHRÖTTER, M. 9, 442); auch durch 16 stündiges rückfliessendes Kochen von einem Theile $C_6H_9KO_8$ mit vier Theilen concentrirter Bromwasserstoffsäure vom specifischen Gewichte 1,49 werden 28 bis 35 Proc. reiner Dehydroschleimsäure gebildet (HILL, B. 32, 1221; Am. 25, 439).

Das saure Cäsiumsalz erhielt BEHRENS beim Versetzen der kalt gesättigten Lösung des Kaliumsalzes mit Chlorcäsium in farblosen, glashellen, symmetrisch ausgebildeten, sechseckigen, mikroskopischen Krystallen, die ebenfalls zum Nachweise der Zuckersäure dienlich sind; in analoger Weise stellte er mittelst Thalliumnitrat auch ein saures Thalliumsalz dar, das sehr schwer löslich ist, und in charakteristischen, sechseckigen, langgestreckten Nadeln krystallisirt.

Ein krystallisirtes Natrium-Ammonium-Salz $C_6H_8Na(NH_4)O_8$ untersuchte SOHST, und fand, dass es sich nicht, nach Analogie des traubensauren Doppelsalzes, in optische Isomere zerlegen lässt. — Das saure Calciumsalz ist leicht löslich, das neutrale, $C_6H_8CaO_8 + H_2O$, krystallinisch, und frisch gefällt in Essigsäure löslich; $(C_6H_9O_8)_2.Ba + H_2O$ ist nach HERZFELD krystallisirt, in Wasser wenig, in Alkohol gar nicht löslich; $C_6H_8BaO_8 + 3H_2O$ entsteht durch Versetzen einer Lösung des Kaliumsalzes mit Chlorbaryum und Ammoniak, und geht beim Kochen mit Wasser in die wasserfreie Form $C_6H_8BaO_8$ über, die sich in schwer löslichen sandigen Krystallen abscheidet; $(C_6H_9O_8)_2.Sr + 1^1/_2 H_2O$ und $C_6H_8SrO_8 + 3H_2O$ verhalten sich ähnlich; $C_6H_8MgO_8 + 3H_2O$ bildet mikroskopische, in kaltem Wasser fast unlösliche Prismen. Das Silbersalz, $C_6H_8Ag_2O_8$, erhält man, beim Eingiessen der mit Ammoniak neutralisirten Lösung des sauren Kaliumsalzes in kalte Silbernitratlösung, als milchigen Niederschlag, der beim Umrühren pulverig wird, aus weissen mikroskopischen Nadeln besteht, im Lichte zersetzlich ist, und als charakteristisches Salz zum Nachweise der Zuckersäure dienen kann (TOLLENS und GANS, B. 21, 2149). Das leicht lösliche neutrale Kupfer-, und das fast unlösliche Quecksilbersalz sind nicht näher untersucht; $C_6H_8CdO_8$ ist krystallinisch, und giebt eine Doppelverbindung mit dem Kaliumsalze (BALTZER, A. 149, 241); $C_6H_8ZnO_8$, das je nach den Umständen wasserfrei oder mit $^1/_2$ bis $1^1/_2$ Molecülen Krystallwasser erhalten wird, ist ebenfalls krystallinisch und unlöslich, $C_6H_4Bi_2O_8 + 2H_2O$ bildet schwere Flocken von anscheinend nicht ganz constanter Zusammensetzung, und das nämliche gilt von den Chrom- und Eisensalzen, aus deren Lösungen leicht basische Salze ausfallen. Das neutrale Bleisalz $C_6H_8PbO_8$, das auch ein Doppelsalz mit Chlorblei $C_6H_8PbO_8 + PbCl_2$ giebt, scheidet sich beim Vermischen essigsaurer Lösungen von sauren zuckersauren Alkalisalzen und Bleizucker aus; beim Kochen dieses Salzes mit Bleiessig, oder beim Fällen neutraler Alkalisalz-Lösungen mit

Bleiessig, scheint hauptsächlich das basische Salz $C_6H_4Pb_3O_8$ zu entstehen. Ein complexes Salz, das Blei und Kalium enthält, bildet sich beim Kochen neutralen zuckersauren Kaliums mit Bleioxyd, wobei je zwei Molecüle des letzteren auf ein Molecül des ersteren in Lösung gehen (KAHLENBERG und HILLYER, Am. 16, 94). Dem Brechweinsteine analoge Verbindungen von Antimonoxyd und zuckersaurem Kalium oder Ammonium stellte KLEIN dar (Bl. II, 41, 20), und giebt als Zusammensetzung

$$COOH.(CHOH)_3.C\begin{matrix} \diagup Sb = O \\ \diagdown H \end{matrix}.COOK$$

an; ähnlich wie die Weinsäure verbindet sich auch die Zuckersäure mit Boraten (KLEIN, C. r. 96, 1802), desgleichen liefert sie complexe, stark rechtsdrehende Verbindungen mit Uranylsalzen (HOLLEMAN, R. 17, 323), nicht aber mit Berylliumsalzen (ROSENHEIM und ITZIG, B. 32, 3439).

Zuckersaures Cinchonin, $C_6H_{10}O_8(C_{19}H_{22}N_2O)_2$, erhielt NEUBERG (B. 34, 3466), indem er wässerige Zuckersäure-Lösung mit Cinchonin sättigte, dessen Ueberschuss mittelst Essigester auszog, und dann concentrirte; bei rascher Krystallisation bilden sich feine Nadeln, bei langsamer kugelige bis 1 cm dicke Knollen; die Verbindung bräunt sich bei 190°, zersetzt sich oberhalb 230° ohne zu schmelzen, löst sich leicht in Wasser und heissem Alkohol, schwer in Aceton, gar nicht in Aether, Essigester, Chloroform und Benzol, und zeigt für $c = 1$ $\alpha_D = +152°$. Ihr sehr ähnlich ist das Chininsalz, $C_6H_{10}O_8.(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2$, das in langen Nadeln vom Smp. 174° krystallisirt.

Mit Phenylhydrazin erwärmt, scheidet die Zuckersäure schon bei 100° ein Doppel-Hydrazid $(CHOH)_4(CO.N_2H_2.C_6H_5)_2$ ab, das gelbweisse Krystalle vom Smp. 210° bildet, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, in alkoholischem Kali löslich ist, und mit Eisenchlorid und Schwefelsäure die charakteristische rothe Färbung entwickelt (MAQUENNE, Bl. III, 48, 719; FISCHER und PASSMORE, B. 22, 2728).

Leitet man in eine absolut alkoholische Suspension von zuckersaurem Calcium Chlorwasserstoff ein, so erhält man die krystallisirbare Doppelverbindung $2C_6H_8(C_2H_5)_2O_8 + CaCl_2$, die durch heisses Wasser in Alkohol, Chlorcalcium und Zuckersäure zerlegt wird; löst man sie aber in wenig kaltem Wasser, fällt mit Natriumsulfat und Alkohol, und zieht mit Aetheralkohol aus, so verbleibt der freie Zuckersäure-Diäthyläther, $C_6H_8(C_2H_5)_2O_8$,

als bittere, leicht in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether lösliche Krystallmasse (HEINTZ, P. 106, 97). Durch Einleiten von Ammoniak in seine ätherische Lösung entsteht das Zuckersäure-Amid, $C_6H_8(NH_2)_2O_6$, das aus kaltem Wasser in Blättern krystallisirt, in Alkohol und Aether unlöslich ist, und durch heisses Wasser in zuckersaures Ammonium verwandelt wird. Behandelt man die Chlorcalcium-Verbindung des Aethers mit Chloracetyl, so erhält man in der Kälte ein Tetracetat, $C_4H_4O_4(C_2H_3O)_4.(COO.C_2H_5)_2$, in monoklinen Tafeln von Smp. 61°, die sich leicht in heissem Alkohol, nicht in Wasser lösen (BALTZER, A. 149, 241); beim Erwärmen jedoch wird es in das Anhydrid einer Diacetylzuckersäure, $C_{10}H_{10}O_8$, vermuthlich

```
        O.C2H3O
           .             ———O\
CO.CH.CH.CH.CH.CO
  \O ——————          .
                    O.C2H3O
```

übergeführt. Diesen Körper erhielt KILIANI (B. 22, 525) auch durch Versetzen einer Mischung des trockenen Zuckersäure-laktones mit Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure, und MAQUENNE (Bl. III, 48, 719) durch Kochen von Zuckersäure mit Acetylchlorid und Chlorzink, oder durch Fällen einer, vorsichtig mit concentrirter Schwefelsäure versetzten Mischung von saurem zuckersaurem Kalium und Essigsäure-anhydrid, mit Wasser; er krystallisirt in dünnen, weissen, rhombischen Tafeln oder Nadeln vom Smp. 188°, ist bei 188° schon etwas flüchtig, löst sich nicht in Wasser und kaltem Alkohol, wohl aber in heissem Alkohol und Aether, und zerfällt beim Kochen mit Wasser in Essigsäure und Zuckersäure.

Eine Mono-Benzal-Zuckersäure stellten LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN auf dem oben schon mehrfach besprochenen Wege dar (R. 18, 305; Z. 49, 960); sie bildet weisse Krystalle vom Smp. 215° und zeigt in methylalkoholischer Lösung für $c = 0{,}4$ $\alpha_D = +84°$; 10 ccm der bei 16 bis 18° gesättigten Lösungen in Wasser, Alkohol und Methylalkohol enthalten je 50, 45 und 70 mg Substanz.

Mono-Formal-Zuckersäure-Lakton erhielten TOLLENS und HENNEBERG (Z. 46, 274; A. 292, 40), sowie TOLLENS und WEBER (Z. 49, 954), indem sie 20 g reines zuckersaures Kalium mit 50 g 40procentigem Formaldehyd und 50 g concentrirter Salzsäure zwei Stunden im Glycerinbade auf 110° erhitzten, die Masse

einige Wochen über Schwefelsäure und Aetzkalk stehen liessen, und die abgesaugten Krystalle nebst etwas Blutkohle aus wenig Wasser umkrystallisirten. Die Verbindung hat die Formel $C_7H_{10}O_8$, ist aber nicht Mono-Formal-Zuckersäure, sondern ein Hydrat ihres Laktones, $C_6H_6(CH_2)O_7 + H_2O$, das vermuthlich die Constitution COOH.CHOH.CH.CHO.CHO.CO (mit O-Brücke von CH zu CO und CH_2-Brücke zwischen den beiden O) besitzt; sie krystallisirt in langen Nadeln vom Smp. 114 bis 146°, verliert das Krystallwasser bei 100° und schmilzt dann bei 176 bis 178°, und zeigt die Rotation $\alpha_D = +117{,}5$ bis 119,5°. Bei 13° ist sie in 41,7, bei 100° in 10 Thln. Wasser löslich, und sättigt in der Kälte ein, in der Wärme zwei Mol. Natron, wie dies ihre Natur als Lakton-Säure erwarten lässt. Gegen Säuren ist sie ziemlich widerstandsfähig, weniger gegen überschüssige Alkalien, die schon bei schwachem Erwärmen Gelbfärbung, Caramelgeruch und Abspaltung von Formaldehyd bewirken, doch lassen sich immerhin mit einiger Vorsicht Salze gewinnen; behandelt man die bei der Darstellung der Substanz entstandene saure Masse noch heiss mit Alkohol, so erhält man den Aethylester $C_7H_7(C_2H_5)O_7 + H_2O$, der in feinen langen Nadeln vom Smp. 192 bis 194° krystallisirt, bei 100° allmählich 1 Mol. Wasser verliert, schwach sauer reagirt, und nur in der Wärme 1 Mol. Natron neutralisirt. Beim Kochen des Laktones oder seines Aethylesters mit Basen bilden sich die Salze der Mono-Formal-Zuckersäure: $C_7H_8Na_2O_8 + 2^1/_2 H_2O$, $C_7H_8K_2O_8 + 2^1/_2 H_2O$, $C_7H_8(NH_4)_2O_8 + H_2O$ und $C_7H_8MgO_8$ oder $C_7H_8MgO_8 + H_2O$ krystallisiren erst auf Alkoholzusatz in seidenglänzenden Schuppen bezw. feinen Nadeln und dicken Säulen; $C_7H_8BaO_8 + 4H_2O$ und $C_7H_8PbO_8$ scheiden sich direct, aber in amorphem Zustande ab, $C_7H_8CaO_8 + 4H_2O$ und $C_7H_8SrO_8 + 4H_2O$ in sehr schönen, charakteristischen, sechseckigen Mikrokrystallen, $C_7H_8ZnO_8 + 3H_2O$ in länglichen Plättchen, und $C_7H_8CuO_8 + CuO + 2H_2O$ in blaugrünen Nadeln.

Diformal-Zuckersäure stellten LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN (R. 21, 316) dar, indem sie Zuckersäurelakton mit Trioxymethylen schmolzen, die Schmelze in concentrirte Schwefelsäure eintrugen, mit zerstossenem Eis verdünnten, und mit Aether auszogen; sie hat die Zusammensetzung $C_8H_{10}O_8$, ist eine neutral reagirende schön krystallisierte Masse vom Smp. 103°,

löst sich leicht in Alkohol, Methylalkohol und Aether, giebt mit Wasser eine sauer reagirende Lösung, und zeigt für $c = 0{,}4$ in Methylalkohol $\alpha_D = +102^0$. Bei vorsichtiger Verseifung mit verdünntem Alkali erhält man aus ihr die TOLLENS'sche Monoformal-Verbindung, die meistens auch in den Mutterlaugen der Diformal-Zuckersäure enthalten ist, und leicht aus ihnen auskrystallisirt.

Triformal-Zuckersäure gewannen LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN (R. 20, 340) in geringer Ausbeute, indem sie Zuckersäure entweder 10- bis 12mal mit überschüssigem Formaldehyd eindampften, oder sie im Einschlussrohre einige Stunden mit trockenem gepulvertem Trioxymethylen und Chloroform oder besser Benzol (allenfalls nebst etwas wasserfreiem Natriumsulfat) auf 150° erhitzten; sie ist ein dickes Oel, löst sich wenig in Wasser, leicht in Benzol, zeigt in methylalkoholischer Lösung für $c = 0{,}4$ die Drehung $\alpha_D = +62^0$, und besitzt vermuthlich die Constitution

```
O = C———CH . CH———CH . CH———C = O.
    |     |    |     |    |    |
    O.CH.O     O.CH.O     O.CH.O
```

Vorsichtige Verseifung mit verdünntem Alkali ergiebt auch aus ihr die TOLLENS'sche Monoformalverbindung.

d-Zuckersäure-Mononitril, $CN.(CHOH)_4.COOH$, bildet sich nach NEUBERG (B. 33, 3317) in Form des Tetracetates beim Acetyliren des Glykuronsäure-Oximes (s. unten).

Versetzt man Zuckersäure-Lösung mit einem Ferrosalz und Hydroperoxyd, so entsteht eine intensiv violette Färbung, deren Träger bisher noch nicht ermittelt ist (FENTON, C. 98b, 17). Wie die Schleimsäure (s. diese), so ergiebt auch die Zuckersäure beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure und etwas Isatin auf 140 bis 150° eine schön grüne Lösung, die ein charakteristisches Absorptionspectum zeigt (YODER und TOLLENS, B. 34, 3461).

Mit der d-Zuckersäure isomer sind die Links-Zuckersäure, die Schleimsäure, die Alloschleimsäure, die Taloschleimsäure, die Mannozuckersäure u. s. f. (s. diese), sowie die Parazuckersäure, die nach HABERMANN (C. 80, 253) bei der Spaltung des Glykosides Glycyrrhizin mittelst Schwefelsäure entstehen soll. Die getrocknete freie Säure ist spröde und sehr zerfliesslich, löst sich in Wasser und Alkohol, zersetzt sich bei 100°, reducirt Kupferlösung, und giebt mit Kalium, Calcium, Baryum, Cadmium und Zink amorphe, in Wasser unlösliche Salze; sie muss durch Zerlegen des Baryum-

salzes mit Schwefelsäure dargestellt werden, da Schwefelwasserstoff das Bleisalz unter Bräunung zersetzt. Eine Säure $C_6H_{10}O_8$ gewann auch PRIBYTEK (C. 81, 613) durch Oxydation von Glycerin mit Salpetersäure; sie ist syrupös und unlöslich in Aether, bildet ein in heissem Wasser lösliches, in Alkohol unlösliches Calciumsalz, und amorphe Silber-, Zink-, Cadmium- und Blei-Salze, die sich in Wasser nur wenig auflösen.

Eine Aldehydsäure, $COH.(CHOH)_4COOH$, deren Natur und intermediäre Stellung zwischen d-Glykonsäure und d-Zuckersäure bereits BAEYER (A. 155, 257) richtig erkannte, ist die d-Glykuronsäure, $C_6H_{10}O_7$. Wie schon erwähnt, gewannen sie FISCHER und PILOTY (B. 24, 251) durch Reduction des Zuckersäurelaktones (20 g) mit Natriumamalgam (250 g von 2,5 Proc.) in saurer Lösung, doch ist diese, in synthetischer Hinsicht sehr wichtige Reaction, der schwierigen Reinigung und kleinen Ausbeute wegen, keine vortheilhafte Darstellungsweise. Geringe Mengen Glykuronsäure sollen auch bei der Oxydation des Mannits mit Salpetersäure auftreten (DAFERT, Z. 34, 574), sowie beim längeren Stehen des Oxydationsgemisches von Glykose, rothem Quecksilberoxyd und Barythydrat (HERZFELD, Z. 37, 337), doch bedürfen diese Punkte noch weiterer Untersuchung, um so mehr, als in früherer Zeit das Reductionsvermögen des Zuckersäurelaktones noch nicht bekannt war, also Spuren von diesem leicht für Glykuronsäure angesehen werden konnten. Das beste Rohmaterial zur Darstellung von Glykuronsäure ist das sogenannte Jaune indien oder Piuri, ein Farbstoff, der in Indien durch Erhitzen des Harnes mit Mangoblättern gefütterter Kühe erhalten wird, und hauptsächlich aus dem Magnesiumsalze der Euxanthinsäure $C_{19}H_{18}O_{11}$ besteht (GRAEBE, A. 254, 264); beim Kochen mit zweiprocentiger Schwefelsäure zerfällt diese bei 140° in Euxanthon $C_{13}H_8O_4$ und Glykuronsäure-Anhydrid $C_6H_8O_6$, und die nämliche Zersetzung findet noch rascher und glatter beim Erhitzen mit 10 bis 20 Thln. Wasser im PAPIN'schen Topfe auf 120 bis 125° statt (THIERFELDER, H. 11, 388; MANN und TOLLENS, A. 290, 155). Nach NEUBERG (B. 33, 3317) verfährt man am besten in der Weise, dass man die rohe Euxanthinsäure in heissem concentrirtem Ammoniumcarbonat löst, das Filtrat in verdünnte Schwefelsäure eingiesst, den Niederschlag absaugt, auswäscht und trocknet, je 50 g des gelben lockeren Pulvers in 500 ccm Wasser suspendirt und mit 25 ccm $\frac{1}{2}$-n-Schwefelsäure drei Stunden bei drei Atmosphären Druck auf 135° erhitzt, erkalten lässt, und nach zwölfstündigem Stehen absaugt; man

dampft hierauf mit 70 ccm $\frac{1}{5}$-n-Barythydratlösung im Vacuum bei 40° zum dünnen Syrupe ein, giesst diesen in 500 ccm 96procentigen Alkohol, concentrirt das so von Baryumsalzen und Reversionsproducten befreite Filtrat im Vacuum zum Syrup, lässt diesen 24 bis 48 Stunden krystallisiren, verfährt mit der Mutterlauge nochmals ebenso, und krystallisirt das Product (etwa 11 g) aus heissem Aceton oder aus heissem Essigester nebst etwas absolutem Alkohol um.

Aus vielen ihrer gepaarten Verbindungen (s. unten) soll sich die Glykuronsäure auch in glatter Weise durch Kochen mit gesättigter Weinsäure-Lösung im Einschlussrohre bei 120° darstellen lassen (Lépine und Boulud, C. r. 136, 1037).

Das erwähnte Vorkommen der Glykuronsäure in einem Ausscheidungsproducte des thierischen Organismus steht keineswegs vereinzelt da, die Ueberführung unverwerthbarer oder schädlicher Stoffe in eine indifferente, leicht aus dem Körper entfernbare Form ist vielmehr eine wichtige allgemeine Function der Glykuronsäure (Sundwik, B. 19, R. 762; Brieger, C. 89b, 723); es verhalten sich jedoch hierbei weder alle Thiere gegenüber dem nämlichen Stoffe, noch auch die nämlichen Thiere gegenüber verschiedenen Stoffen gleich, so dass die Frage, ob eine bestimmte Substanz überhaupt, und in was für einer Menge sie als gepaarte Glykuronsäure zur Ausscheidung gelangt, in jedem einzelnen Falle durch den Versuch entschieden werden muss. Auf welche Weise hierbei die Glykuronsäure im Organismus entsteht, ist noch ungewiss; Thierfelder betrachtete sie auf Grund von Versuchen an Glykogen-freien (?) Hungerthieren, deren Richtigkeit indessen Nebelthau (Biol. 28, 130) anzweifelt, als einen Abkömmling der Albumine (H. 10, 163), Hammarsten als einen solchen der Proteïde und Mucine, Sundwik (a. a. O.) nahm an, dass sich zunächst stets Verbindungen mit Glykose bilden, deren Glykosegruppe erst weiterhin zur Glykuronsäuregruppe oxydirt werde, und Fischer und Piloty (B. 24, 551) schlossen sich dieser Anschauungsweise an. Neueren Untersuchungen zufolge steht es jedoch fest, dass Glykuronsäure keineswegs nur als wesentlich pathologisches Product auftritt, denn nachdem schon Krüger darauf aufmerksam gemacht hatte, dass die Kohlenhydratgruppe der sogenannten Phosphorfleischsäure in enger Beziehung zur Glykuronsäure zu stehen scheine (H. 22, 95), gelang es ziemlich gleichzeitig Mayer (H. 32, 518), sowie Lépine und Boulud (C. r. 133, 138; 134, 398; 135, 139; 136, 1037), diese als denjenigen normalen Bestandtheil

der Blutkörperchen von Menschen, Rindern, Kaninchen und Hunden zu erweisen, dessen reducirende Eigenschaften frühere Forscher zur Annahme der Gegenwart von Jecorin oder Isomaltose im Blute veranlassten (s. diese); auch die Richtigkeit älterer Vermuthungen FLÜCKIGER's (H. 9, 323) über das Vorkommen von Glykuronsäure-Derivaten im normalen Harne, die ehemals angezweifelt wurden, konnten MAYER und NEUBERG (Chz. 23, R. 212; H. 29, 256) sowie BIAL (Chz. 26, R. 92 und 143) bestätigen, da fraglos kleine Mengen Glykuronsäure, in 100 ccm etwa 0,004 g und mehr, an Phenol, Indoxyl und Skatoxyl gebunden, aus normalem Harne isolirbar sind. In menschlichen Fäces, und zwar auch in normalen, soll ebenfalls Glykuronsäure vorkommen (BIAL und HUBER, C. 1902b, 1004; BIAL, Bioch. 1, 269), desgleichen nach LÉPINE (a. a. O.) in der Leber, und nach LEERSUM (Bioch. 1, 351) in der Rindergalle; nach MAYER (C. 1903, 1152) sind jedoch diese, allein auf Farbenreactionen gegründeten Angaben durchaus unzuverlässig, was deren Autoren allerdings bestreiten (C. 1903b, 389). Unzweifelhaft ist aber bisher mit Sicherheit allein der Harn als Ausscheidungsweg für gepaarte Glykuronsäuren bekannt; ausführliche Untersuchungen in dieser Richtung, auf die noch weiter unten zurückzukommen sein wird, hat namentlich MAYER angestellt, und zwar im Hinblick auf den klinischen Werth, den (unter Umständen) das Auftreten solcher Verbindungen im Harne als Symptom verminderter Zucker-Oxydation haben kann. Allem diesem zufolge scheint also Glykuronsäure ein regelmässiges Product des menschlichen und thierischen Stoffwechsels zu sein, und nicht ihre Entstehung überhaupt, sondern nur ihre plötzliche Ausscheidung in relativ grossen Mengen ist specifischen Reizzuständen zuzuschreiben.

Was nun die Substanzen anbelangt, die, in den Organismus eingeführt, als Glykuronsäure-Derivate durch den Harn wieder entfernt werden, so gehören diese fast sämmtlichen Gruppen organischer Verbindungen an; indessen paaren sich viele dieser Stoffe nicht ohne Weiteres mit Glykuronsäure, sondern unterliegen zunächst häufig erheblichen chemischen Veränderungen, z. B. Oxydationen, Reductionen, Hydratationen, u. s. f., die unter Umständen auch gleichzeitig erfolgen, und über deren Mechanismus so gut wie nichts bekannt ist; ebenso wird die Bildung der Glykuronsäure-Verbindungen durch die Gegenwart gewisser Körper, z. B. des Aethylendiamins und anderer Diamine, oft gehemmt oder ganz verhindert, jedoch unter sonst gleichen Umständen

nicht bei allen Stoffen, und für gegebene Stoffe auch nicht betreffs aller derartiger Verbindungen (POHL, C. 98 b, 551).

Folgendes sind die wichtigsten Substanzen, mit denen Versuche angestellt wurden: zahlreiche primäre und secundäre Alkohole, darunter auch einige mehratomige, z. B. α-Propylenglykol (NEUBAUER, Chz. 25, R. 234), sowie eine grosse Zahl tertiärer Alkohole der Fettreihe (THIERFELDER und MERING, H. 9, 517); Trichloräthylalkohol, Trichlorbutylalkohol, Trimethylcarbinol, Dimethyläthylcarbinol, Chloral, Butylchloral (MERING, H. 6, 483; KÜLZ, Pf. 33, 221; THIERFELDER und MERING H. 9, 514); Bromal (MARALDI, Chz. 27, R. 129); Trichlormethylalkohol, Chloroform (KAST, C. 88, 758); viele aliphatische Ketone, Dichloraceton, Acetylaceton, Acetophenon, Pinakon (SUNDWIK, B. 19, R. 762; NEUBAUER, a. a. O.); Benzol, Chlor-, Brom- und Jod-Benzol, Dichlorbenzol, Toluol, Xylol, Naphtalin (SUNDWIK, a. a. O.; KÖNIG, H. 16, 525); m-Isopropylbenzol (HILDEBRANDT, H. 36, 452); Phenanthren (BERGELL und PSCHORR, H. 38, 16); Nitrobenzol, Nitrotoluol (JAFFÉ, H. 2, 47); Anilin, Azobenzol, Hydrazobenzol (KÜLZ, Pf. 30, 484); Phenol, Phenetol, Anisol, Guajakol, Chlorphenol, o- und p-Nitrophenol, o-Amidophenol, Kresol, Cumol (KÜLZ, Biol. 27, 247; KOSSEL, H. 4, 296; LEHMANN, H. 13, 181; KÜLZ, Pf. 30, 484; GRESSLY und NENCKI, M. 11, 259; ESCHLE, C. 96, 763; FALCK, Chz. 26, R. 269); Resorcin, Hydrochinon (KÜLZ, Biol. 27, 247); Thymol, Dichlorthymol (KÜLZ, a. a. O.; BLUM, H. 16, 214); α- und β-Naphtol (NENCKI und LESNITZ, B. 19, 1534); Cannabinol (FRÄNKEL, Chz. 27, R. 161); Acet-Anilid und -Toluid (JAFFÉ und HILBERT, H. 12, 295; MÖRNER, H. 13, 12); Resacetophenon, Gallacetophenon, und Paroxypropiophenon (NENCKI, B. 27, 2732); o-Nitrophenylpropiolsäure (HOPPE-SEYLER, H. 7, 178); Euxanthin (KOSTANECKI, B. 19, 2918; KÜLZ Biol. 33, 475); Terpentinöl, Campher, Borneol, Menthol (KÜLZ, Biol. 27, 247; SCHMIEDEBERG und MEYER, H. 3, 422; PELLACANI, A. f. Path. 17, 369; MAYER, Chz. 24, R. 13; BONANNI, C. 1902, 256; FROMM und CLEMENS, H. 34, 385); l-Menthon, Menthen, Pinen, Camphen, Phellandren, Sabinen, Sabinol, Thujon, Fenchon, Carvon, und Limonen (NEUBAUER, C. 1901 b, 314; FROMM und HILDEBRANDT, H. 33, 579; RIMINI, C. 1901, 1227; HILDEBRANDT, B. 33, 1209; H. 36, 452; 37, 189); β- (nicht α-) Citral (HILDEBRANDT, C. 1901, 53); Oxychinolin, Carbostyril, Kynurin (BRAHM, H. 28, 439; FENIVESSY, H. 30, 552); Antipyrin (LAWROW, B. 33, 2345); Pyramidon (JAFFÉ, B. 34, 2741); Thymotin-Piperidid und verwandte Verbindungen

(HILDEBRANDT, C. 1901, 53); Indol und Skatol (MESTER und KÜLZ, Pf. 30, 484; DAIBER, C. 95 b, 309; REALE, Chz. 25, R. 286); Morphin (ALLEN, C. 94 b, 628; MAYER, Chz. 23, R. 212). Nach FLÜCKIGER (H. 9, 323) sind stickstoffhaltige Glykuronsäure-Derivate ein Hauptbestandtheil der reducirenden Stoffe des normalen menschlichen Harnes; GÜNTHER, CHALMOT und TOLLENS (B. 25, 2659) fanden aber in normalen Harnen höchstens 0,02 bis 0,025 Proc., und JOLLES in 594 von 600 untersuchten Harnen keine nachweisbaren Spuren (Chz. 14, R. 263). Nach MAYER und NEUBERG (H. 29, 272) ist jedoch die Beobachtung von TOLLENS entschieden richtig, der mittelst der Furol-Methode erhaltene Werth aber sicher zu hoch, denn sie selbst vermochten auf 100 Liter Harn nur 4 g zu gewinnen, d. i. 0,004 Proc. Die Gegenwart von Indoxyl- oder Skatoxyl-Glykuronsäure im Harne soll nach REALE (a. a. O.) für das Bestehen arthritischer Veränderungen sehr charakteristisch sein. — Bemerkenswerth ist es, dass schwere operative Eingriffe, die durch Störung der Leberfunction binnen 24 bis 48 Stunden den Tod herbeiführen, der Ausscheidung von Glykuronsäure und Glykuronsäure-Derivaten keinerlei Eintrag thun (PICK, C. 94 b, 55); dass aber die Leber ebenfalls eine Rolle bei der Bildung dieser Derivate spielen kann, zeigt das Auftreten von Phenol-Glykuronsäure neben gepaarten Schwefelsäuren bei künstlicher Durchblutung von Hundeleber mit phenolhaltigem Blute (EMBDEN, Bioch. 1, 13).

Glykuronsäure entsteht nach SCHMIEDEBERG (C. 91 b, 124) auch beim Kochen der Chondrosinsäure $C_{12}H_{21}NO_{11}$, eines Derivates der Knorpelsubstanz, mit Barythydrat, und zwar neben Glykosamin, Trioxyglutarsäure, Trioxyadipinsäure (?), und Chondronsäure $C_4H_8O_5$, welche letztere eine niedrige Homologe der Glykonsäure sein soll, vermuthlich aber mit Trioxybuttersäure $C_3H_4(OH)_3(COOH)$ identisch ist. Nach ORGLER und NEUBERG (H. 37, 402) sind aber diese Angaben völlig irrthümlich, und Chondrosinsäure existiert gar nicht als einheitliche Substanz; vielleicht ist der Irrthum durch Gegenwart der Glykothionsäure zu erklären, die LEVENE auch im Sehnen-Mucin vorfand, und die thatsächlich viel Glykuronsäure abzuspalten vermag (H. 39, 1).

In Producten des Pflanzenreiches ist Glykuronsäure mit völliger Sicherheit noch nicht nachgewiesen; wahrscheinlich kommt sie aber nach TOLLENS und WIDTSOE (B. 33, 142) in manchen Arten Traganth vor.

Das α-Glykuronsäure-Lakton, $C_6H_8O_6$, das man nach

NEUBERG (B. 33, 3317) kürzer auch **Glykuron** nennen kann, bildet wasserhelle, dicke, harte Tafeln des monoklinen Systemes, die das Axenverhältniss $a:b:c = 1,289:1:1,223$, $\beta = 88^0\ 25'$ zeigen (GRÜNLING, Kryst. 7, 586), bei 167 bis 170° sintern, und bei 175 bis 178° unter Zersetzung schmelzen; es schmeckt nach SPIEGEL (B. 15, 1964) angenehm süss, nach THIERFELDER (H. 11, 388) bittersüss, ist in Alkohol unlöslich, jedoch nicht direct durch ihn fällbar, und giebt mit Wasser leicht eine neutrale und beständige Lösung, die aber beim Concentriren auf dem Wasserbade sauer wird, indem ein Theil des Laktones in die freie Säure übergeht. Das Drehungsvermögen beträgt nach TOLLENS und MANN (A. 290, 155) $\alpha_D^{20} = +18,2$ bis $18,3^0$, nach KÜLZ (Biol. 23, 475) $\alpha_D = +19,4^0$, nach FISCHER und PILOTY (B. 24, 521) $\alpha_D^{20} = +19,1^0$, und nach THIERFELDER (a. a. O.) in 8- bis 14procentiger Lösung bei 18° C. $\alpha_D = +19,25^0$; mit wachsender Verdünnung und zunehmender Temperatur steigt es bis $+21,27^0$ an. Die wässerige Lösung reducirt Kupfer-, Silber-, Wismuth-Salze, Indigo, u. s. f., ebenso stark wie Glykoselösung. Durch Brom wird sie zu Zuckersäure oxydirt (THIERFELDER, B. 19, 3148), durch Salpetersäure zu Kohlensäure, Ameisensäure und Zuckersäure, durch Chromsäure zu Kohlensäure, Ameisensäure und Aceton (FLÜCKIGER, H. 9, 322), und durch die Enzyme frischen Leberbreies zu Oxalsäure (MAYER, H. 38, 135). Bei der Destillation mit Salzsäure liefert das Glykuron 45,8 bis 46,2 Proc. Furol, verhält sich also hierin analog den Pentosen, deren charakteristische Färbungen und Absorptionsstreifen mit Phloroglucin und Orcin es auch zeigt (WHEELER und TOLLENS, A. 254, 333; GÜNTHER und TOLLENS, Z. 41, 911; B. 25, 2569), was nach FISCHER insofern leicht verständlich erscheint, als man die Glykuronsäure auch als eine Pentosen-Carbonsäure betrachten kann; beim Kochen mit verdünnten Säuren bildet sich Humus, Ameisensäure, und eine Säure $C_6H_6O_3$, die der Lävulinsäure gleicht, in kurzen rhombischen Säulchen vom Smp. 197° krystallisirt, sich in Aether und kaltem Wasser wenig, in warmem Wasser und Alkohol leicht löst, und schon in der Kälte stark reducirend wirkt (THIERFELDER, H. 11, 388; HOPPE-SEYLER, H. 13, 66). Kocht man Glykuron mit Kalilauge von 20 bis 25 Proc. 20 Stunden bei 120°, so enthält die Lösung viel Oxalsäure, Brenzcatechin, Protocatechusäure, und andere Säuren, jedoch keine Milchsäure (THIERFELDER, H. 13, 275; HOPPE-SEYLER, a. a. O.); beim Kochen mit Barythydrat entsteht auch Trioxyglutarsäure und Trioxyadipinsäure (?) (SCHMIEDE-

BERG, C. 91 b, 124). Von gewissen, im Kloakenschlamme vorkommenden Spaltpilzen wird das Lakton vergohren, wobei sich anfangs Essigsäure und Milchsäure, schliesslich aber nur Wasserstoff, Kohlensäure und Sumpfgas entwickeln (THIERFELDER, H. 13, 275). Ueberlässt man das Lakton (sowie auch die Säure oder ihre Alkalisalze) der Fäulniss unter dem Einflusse der durch Fäulniss von gekochtem Fleische entwickelten Bacterien, so geht es zu einem grossen Theile, unter Abspaltung von Kohlensäure, in l-Xylose über, von der etwa 5 Proc. isolirt werden können, während der Rest weiter zersetzt wird (SALKOWSKI und NEUBERG, H. 36, 261; 37, 464). Dieser Uebergang ist nach WOHL insofern von besonderem Interesse, als durch ihn principiell ein Weg von der d-Glykose zur l-Glykose gegeben ist, nämlich von der d-Glykuronsäure über die l-Xylose zur l-Gulose und l-Zuckersäure (s. diese), deren Doppellakton, bei der Reduction, neben l-Gulose auch l-Glykose liefern muss. Dass aber jener Uebergang als unmittelbare Ueberführung eines Gliedes der d-Reihe in ein solches der l-Reihe anzusehen sei, wurde von KÜSTER (H. 37, 221) im Hinblicke auf die Verwandtschaft der l-Xylose auch mit der d-Lyxose und d-Galaktose bestritten; dieser Einwand ist nach WOHL nicht unberechtigt, denn die Xylose empfing allerdings, weil zuerst ihr Zusammenhang mit der l-Gulonsäure aufgedeckt wurde, die Bezeichnung l-Xylose, es scheint aber zweifellos, dass man sie mit gleichem Rechte hätte d-Xylose benennen können, wäre sie zufällig zuerst von der d-Lyxose aus erhalten worden.

Eine Anzahl Verbindungen des Glykurons untersuchten GIEMSA (B. 33, 2996) und NEUBERG (B. 33, 3317): Glykuron-Amylenmercaptal, wird gemäss der Vorschrift FISCHER's (B. 27, 677) als ein krystallinisch erstarrendes Oel erhalten, lässt sich aber nicht unzersetzt umkrystallisiren. Glykuron-Oxim,

$$C_6H_8O_5.NOH \text{ oder } \overbrace{CO.(CHOH)_2.CH}^{O}.CHOH.CH=N.OH,$$

stellt man am besten dar, indem man alkoholische, durch Schütteln mit Bleioxyd völlig chlorfrei gemachte Hydroxylamin-Lösung mit der annähernd theoretischen Menge Glykuron auf dem Wasserbade erwärmt, die Lösung zwei Tage bei 40° im Brutschranke stehen lässt, den Niederschlag absaugt, mit Alkohol wäscht, und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Das Oxim bildet Drusen bis 2 cm langer, wasserheller Nadeln, die bei 149 bis 151° unter Zersetzung schmelzen, löst sich wenig in Alkohol, Aether und

Wasser (100 Theile nehmen 21,2 Theile Oxim auf), zeigt $\alpha_D = +14,40^0$, reducirt heisse Kupfer-, Silber- und Quecksilber-Lösungen, spaltet beim Eindampfen mit Kalilauge zur Trockne Blausäure ab (wobei anscheinend eine Tetrosen-Carbonsäure zurückbleibt), und giebt beim Acetyliren von 3 g mit 15 ccm Essigsäureanhydrid und 1 g Natriumacetat unter heftiger Reaction das Tetracetat des d-Zuckersäure-Mononitriles $COOH.(CHOH)_4CN$. Das Oxim reagirt neutral, löst in der Wärme 1 Mol. Kali auf, ohne alkalisch zu werden, und giebt keine krystallisirten Salze; die Kaliumverbindung zeigt die Rotation $\alpha_D = +11,73^0$. Glykuron-Semicarbazon, $C_7H_{11}O_6N_3$, bildet sich beim Abkühlen einer kochenden Lösung der Componenten, schiesst aus Wasser in seidenglänzenden, weissen, bis $1^1/_2$ cm langen Nadeln an, die bei 188^0 unter Zersetzung schmelzen, löst sich schwierig in Alkohol, Aether und Wasser (100 Theile lösen 0,57 Theile davon), wirkt stark reducirend, reagirt neutral, und giebt keine krystallisirten Salze; die Kaliumverbindung zeigt $\alpha_D = -20,83^0$. Glykuron-Thiosemicarbazon, $C_6H_8O_5 = N.NH.CS.NH_2$, scheidet sich beim Abkühlen einer heissen Lösung von 0,5 g der Base und 1 g Glykuron unter fast augenblicklichem Erstarren ab, krystallisirt aus heissem Wasser in Büscheln weisser centimeterlanger Nadeln vom Smp. 223^0, ist in Wasser leicht, in allen anderen Mitteln (auch in Pyridin) fast gar nicht löslich, zeigt optische Activität, reducirt kalte ammoniakalische Silber-, und heisse Kupfer- und Quecksilber-Lösung, und stellt ein ausserordentlich charakteristisches Derivat des Glykurons dar (Neuberg, a. a. O.). Löst man es in der theoretisch nöthigen Menge heissen verdünnten Ammoniaks, und fügt zur völlig neutral reagirenden, abgekühlten Lösung Silbernitrat, so fällt ein weisser, nach dem Trocknen gelblicher bis bräunlicher Niederschlag aus, der nach Neuberg und Neimann (B. 35, 2056) eine unter Aufspaltung des Laktonringes gebildete Verbindung

$$\overset{COO.Ag}{(\dot{C}HOH)_4}.CH{:}N_2{:}C(S.Ag).NH_2,$$

und ein Derivat einer tautomeren Form des Thiosemicarbazones $NH_2.C(SH) = N.NH_2$ ist. Glykuron-Phenyl-Hydrazon, $C_{12}H_{14}O_5N_2$, erhält man beim Kochen eines Gemisches von absolut alkoholischer Phenylhydrazin-, und von heisser, wässeriger, unter Schütteln mit etwas Alkohol versetzter Glykuron-Lösung; aus heissem absolutem Alkohol krystallisirt es in gelben Nadeln vom Smp. 160^0, die fast unlöslich in kaltem Alkohol und Aether, ziemlich löslich in 50procentigem Alkohol, und unlöslich in Wasser sind; in der

Wärme wirkt es reducirend. Glykuron-p-Bromphenyl-Hydrazon, $C_{12}H_{13}BrO_5N_2$, krystallisirt aus heissem Alkohol in Drusen farbloser, stark lichtbrechender, quadratischer Tafeln, schmilzt bei 142° unter Zersetzung, und ist in kaltem Wasser unlöslich, in Alkohol ziemlich löslich, in Aether wenig löslich; es wirkt reducirend, liefert gut krystallisirte Salze (z. B. ein rechtsdrehendes, in heissem absolutem Alkohol lösliches Kaliumsalz), und geht beim Kochen mit Essigsäure oder essigsaurem p-Bromphenyl-Hydrazin in die von NEUBERG (B. 32, 2395) aus freier Glykuronsäure erhaltene Verbindung über (s. unten). Glykuron-Benzylphenyl-Hydrazon, $C_{19}H_{20}O_5N_2$, fällt aus, wenn man die Lösung der Componenten zehn Minuten auf 80° erwärmt oder sie, sobald eine Abscheidung beginnt, in kleinen Antheilen und unter starkem Umrühren in 10 bis 20 Theile kalten Wassers eingiesst; aus heissem 90 procentigem Alkohol erhält man es in centimeterlangen, weissen, seidenglänzenden Nadeln, die bei 141° unter Zersetzung schmelzen, und sich kaum in Wasser lösen (in 100 Theilen nur 0,1 Theil), etwas in kaltem, und ziemlich in heissem Alkohol; es wirkt in der Wärme reducirend und bildet beständige Salze, z. B. ein in farblosen Nadeln krystallisirendes Kaliumsalz, das $\alpha_D = -20{,}29^0$ zeigt. Glykuron-Diphenyl-Hydrazon, $C_{18}H_{18}O_2N_2$, scheidet sich bei 15 Minuten langem Kochen einer Mischung von 1 g Glykuron in concentrirter wässeriger Lösung, und von 1 g Diphenyl-Hydrazin in alkoholischer Lösung aus; es bildet weisse Nadeln vom Smp. 150°, die in heissem Alkohol leicht löslich, sonst aber fast unlöslich sind. Eine Glykuron-Phenylhydrazin-Verbindung nicht näher erforschter Constitution, angeblich Glykuron-Phenyl-Osazon, erwähnt NAIDUS (Bioch. 1, 258); sie bildet Krystalle vom Smp. 192°.

Die freie d-Glykuronsäure, $C_6H_{10}O_7$, wie man sie durch Zerlegung ihrer Salze, z. B. des Baryumsalzes mit Schwefelsäure erhält, ist ein saurer, wie es scheint nicht krystallisationsfähiger Syrup, der nur bei wiederholtem längerem Kochen und Abkühlen theilweise wieder in das Lakton übergeht, und stark reducirend wirkt (SPIEGEL, B. 19, 1564; THIERFELDER, H. 11, 388; 13, 275). Durch Natriumamalgam wird sie zu d-Gulonsäure und weiterhin zu d-Gulose reducirt (s. diese); Glykonsäure entsteht dabei nicht (FISCHER und PILOTY, B. 24, 521). Das Salz $C_6H_9KO_7$ bildet farblose, in Wasser leicht lösliche Prismen, und zeigt Rechtsdrehung, $\alpha_D = +21{,}3$ bis $+21{,}8^0$; mit Anilin bildet es die Verbindung $C_{12}H_{14}KO_6N$, glänzende Flitter vom Smp. 177°, die sich

leicht in Wasser, wenig in Alkohol und Aether lösen, linksdrehend sind ($\alpha_D = -18,8^0$), reducirend wirken, und in Lösung rasch zerfallen; eine analoge Verbindung mit Toluylendiamin, $C_7H_6(C_6H_9KO_6N)_2$, ist ebenfalls krystallinisch, linksdrehend, und unbeständig. Das Natriumsalz, $C_6H_9NaO_7$, ist krystallisirt, rechtsdrehend, wenig löslich, und wird durch Natriumamalgam in saurer Lösung zu d-Gulonsäure reducirt, die auf diesem Wege zuerst von THIERFELDER dargestellt wurde (H. 15, 71), während die isomere l-Gulonsäure (s. diese) kurz vorher von FISCHER und STAHEL (B. 23, 2628) aus l-Xylose gewonnen worden war. Das Silber-, Kupfer-, Zink-, Cadmium- und Calcium-Salz sind amorph, die Salze $(C_6H_9O_7)_2 . Pb$ und $(C_6H_9O_7)_2 . Ba$ krystallinisch, löslich in Wasser, und unlöslich in Alkohol; Bleiessig, nicht aber Bleizucker, fällt aus der Lösung des Laktones ein amorphes, unlösliches Bleisalz, überschüssiges Barytwasser ein charakteristisches, feinflockiges, basisches Baryumsalz. Durch Kochen der Glykuronsäure oder des Glykurons mit wässerigen oder alkoholischen Lösungen einiger Alkaloide, sowie durch Umsetzung des Baryumsalzes mit den Sulfaten der Basen, erhielt NEUBERG (B. 33, 3317) mehrere charakteristische, und zufolge ihrer leichten Krystallisation zur Abscheidung und Isolirung der Glykuronsäure sehr geeignete Verbindungen. Das Cinchoninsalz, $C_6H_{10}O_7 . C_{19}H_{22}ON_2$, bildet schöne weisse Nadeln vom Smp. 204°, ist in heissem Wasser und Alkohol löslich, im Uebrigen aber fast unlöslich, zeigt für $c = 2,02$ $\alpha_D = +138,6^0$, reducirt heisse Kupferacetatlösung, und wird durch Alkalien sofort, durch Säuren allmählich zerlegt. Das Chininsalz, $C_6H_{10}O_7 . C_{20}H_{24}O_2N_2$, ergiebt weisse Krystalle, die bei 175° sintern und bei 180° schmelzen, und zeigt $\alpha_D = -80,1^0$ für $c = 9,36$. Das Brucinsalz, $C_6H_{10}O_7 . C_{23}H_{26}O_4N_2$, krystallisirt in feinen Nadeln vom Smp. 200°, und ist in Alkohol kaum, in Aether gar nicht löslich. Das Strychninsalz ähnelt den angeführten Salzen, krystallisirt aber bedeutend schwieriger.

Bei der Einwirkung von Acetylbromid auf Glykuronsäure bezw. deren Lakton erhielten NEUBERG und NEIMANN (C. 1902b, 844; Chz. 26, 941) das Lakton einer Diacetyl-Brom-Glykuronsäure; dieses setzt sich leicht mit Alkoholaten und Phenolaten um, und kann z. B. zur Synthese der Euxanthinsäure aus Euxanthon, oder der β-Phenol-Glykuronsäure aus Phenol benutzt werden.

Das Phenylhydrazid der Glykuronsäure, wie es früher von THIERFELDER (H. 11, 388), GEYER (C. 90, 356), und JOLLES (Chz. 14, R. 263) beschrieben wurde, war nach MAYER (C. 1899b, 450

und 1900, 284; H. 29, 59) und NEUBERG (B. 32, 2395) keinesfalls einheitlicher Natur, doch sind die Bestandtheile bisher nicht mit Sicherheit ermittelt, und die Verbindung selbst ist rein noch nicht dargestellt. Das p-Bromphenyl-Hydrazid, $C_{12}H_{17}O_7N_2Br$, gewann NEUBERG, indem er siedende Lösungen von 5 g reinsten salzsauren Hydrazines nebst 6 g Natriumacetat und von 2 g Glykuronsäure in 250 ccm Wasser vermischte, die Flüssigkeit, die keine freie Säure erhalten darf, fünf bis zehn Minuten im Wasserbade kochte, die Krystalle absaugte, und das Filtrat noch drei- bis viermal ebenso behandelte. Dieses Hydrazid schiesst aus 60 procentigem Alkohol in leuchtend hellgelben Krystallen vom Smp. 236° an, ist ziemlich löslich in 60procentigem Alkohol und heissem Eisessig, kaum löslich in absolutem Alkohol und allen anderen Mitteln, unlöslich in Chloroform, und zeigt Linksdrehung, die in Pyridinalkohol den enormen Betrag von $\alpha_D = -369^0$ erreicht, in Pyridin oder Alkohol allein aber viel geringer ist; es wirkt reducirend, röthet fuchsin-schweflige Säure, wird durch kochendes Ammoniak und Barythydrat kaum verändert, giebt die BÜLOW'sche Säurehydrazid-Reaction nicht, und ist ein sehr charakteristisches Derivat der Glykuronsäure (NEUBERG, B. 32, 2395 und 3384).

Eine Amido-Glykuronsäure soll sich spurenweise im Harne finden (PELLACANI, A. f. Path. 17, 369). Dibenzoyl-Glykuronsäure, $C_6H_8(C_6H_5.CO)_2O_7$, erhielt THIERFELDER durch Schütteln von Glykuronsäure mit Benzoylchlorid und Natronlauge; sie bildet mikroskopische Kügelchen vom Smp. 107°, ist in Wasser unlöslich, und wirkt reducirend. Der neutrale Schwefelsäureester der Glykuronsäure, $(C_6H_9O_7)_2.SO_2$, den ERDMANN bei der Behandlung von Euxanthinsäure mit concentrirter Schwefelsäure entdeckte, und unter dem Namen Hamathionsäure beschrieb (J. pr. I, 33, 90; 37, 385), ist syrupös, und zerfällt leicht in Schwefelsäure und Glykuronsäure.

Von den weiter oben erwähnten, aus dem Harne nach Genuss verschiedener Stoffe abgeschiedenen Glykuronsäure-Verbindungen, auf deren Beschreibung hier nicht weiter eingegangen werden kann, sind nur einige näher untersucht und analysirt, z. B. die Trichloräthyl-Glykuronsäure oder Urochloralsäure, $C_8H_{11}Cl_3O_7$, die Trichlorbutyl-Glykuronsäure oder Urobutylchloralsäure, $C_{10}H_{15}Cl_3O_7$, die Trimethylcarbinol- und Dimethyläthylcarbinol-Glykuronsäuren, $C_{10}H_{18}O_7$ und $C_{11}H_{20}O_7$, die Nitrobenzol- und Nitrotoluol-Glykuronsäuren, $C_{12}H_{13}NO_9$ und $C_{13}H_{15}NO_9$, die Phenol-Glykuronsäure, $C_{12}H_{14}O_7$, die Phenetol-Glykuronsäure oder

Chinäthonsäure, $C_{14}H_8O_9$, die Borneol- und Menthol-Glykuronsäuren, die Thymol- und Dichlorthymol-Glykuronsäuren, $C_{16}H_{24}O_8$ und $C_{16}H_{22}Cl_2O_8$, die α- und β-Naphthol-Glykuronsäuren, $C_{16}H_{16}O_7$, die Euxanthinsäure, $C_{19}H_{16}O_{10}$, die Campher-Glykuronsäure $C_{16}H_{24}O_8$ u. s. f. Alle diese Verbindungen sind linksdrehend (THIERFELDER, H. 11, 388), — die Euxanthinsäure z. B. zeigt nach GRAEBE und ADERS $\alpha_D = -110^0$ (A. 318, 345) —, und die meisten von ihnen wirken nicht reducirend, und verbinden sich nicht mit Phenylhydrazinen zu Hydrazonen und Osazonen, scheinen also die Aldehydgruppe der Glykuronsäure nicht unverändert zu enthalten (MAYER, Chz. 24, R. 13); durch Kochen mit verdünnten Säuren werden sie sämmtlich hydrolysirt, bewähren aber dabei eine sehr verschiedene Widerstandskraft, indem einige schon bei gewöhnlicher Temperatur zu zerfallen beginnen, während andere mehrstündiges Erhitzen unter Druck erfordern. Synthetisch sind von solchen gepaarten Verbindungen bisher nur Phenyl-Glykuronsäure und Euxanthinsäure dargestellt, die bemerkenswerther Weise, gleich einigen natürlich vorkommenden Gliedern der nämlichen Gruppe, durch Emulsin hydrolysirt werden, und hierdurch als β-Glykosid-artige Substanzen (s. unten) charakterisirt sind (NEUBERG und NEIMANN, Chz. 26, 941). Die Farbenreaction der Pentosen zeigen die weitaus meisten Glykuronsäure-Derivate erst nach der Hydrolyse, einige aber, z. B. die Phenyl-, Menthyl-, und Chloral-Glykuronsäure, reagiren auch direct mit Phloroglucin, nicht aber (oder nur sehr schwach) mit Orcin; Gegenwart von Traubenzucker vermindert die Intensität der Färbungen beträchtlich (SALKOWSKI, H. 27, 507; MAYER, C. 99 b, 450).

Zum Nachweise der Glykuronsäure eignet sich vorzugsweise ihr p-Bromphenyl-Hydrazon, sowie die Orcin-Reaction, da diese durch gleichzeitig anwesenden Traubenzucker oder durch gepaarte Glykuronsäuren nicht beeinträchtigt wird, was bei der Phloroglucin-Reaction in hohem Grade der Fall ist (SALKOWSKI und MAYER, a. a. O.). Quantitativ soll sich die Glykuronsäure durch Ermittelung des nach dem TOLLENS'schen Destillationsverfahren mit Salzsäure abgespaltenen Furoles bestimmen lassen (B. 25, 2569), doch liefert sie nicht, wie die Gleichung $C_6H_8O_6 = CO_2 + 2H_2O + C_5H_4O_2$ erwarten liesse, 54,54 Proc., sondern nur 15,23, oder bei Anwendung kleinerer Substanzmengen 17,27 Proc. Furol, offenbar weil dessen grösster Theil sogleich weiter zersetzt wird; die hierbei entstehenden Stoffe, zu denen jedoch Aceton und

Lävulinsäure nur spurenweise gehören, beirren auch die Ergebnisse der Titration, die fast stets viel zu hoch ausfallen; Ersatz der Salzsäure durch Phosphorsäure oder Zinnchlorid führt ebenfalls zu keinen höheren Furol-Ausbeuten (MANN und TOLLENS, Z. 44, 435; KRÜGER und TOLLENS, Z. ang. 1896, 39; A. 290, 155).

Bei Harnanalysen hat man häufig Glykuronsäure von Traubenzucker, Pentosen, und anderen Zuckern zu trennen. Die Abscheidung der freien Säure kann entweder in Gestalt des p-Bromphenyl-Hydrazides erfolgen, das (abweichend von den Hydrazin-Verbindungen der Zuckerarten) fast unlöslich in starkem Alkohol, und an seinen Eigenschaften leicht kenntlich ist, oder in Gestalt der Cinchonin-Verbindung: man erhält diese, indem man Cinchonin in kleinen Antheilen zur siedenden Lösung fügt, bis sie eben alkalisch reagirt, nach dem Erkalten das überschüssige Cinchonin abfiltrirt, den Rest mit Chloroform und viel Essigester ausschüttelt, das Filtrat concentrirt, und es mit einigen Impfsplittern anreibt (NEUBERG, B. 33, 3317). Glykuron trennt man von den Zuckerarten am besten in Form des in Wasser sehr schwer löslichen Thiosemicarbazones.

Nach ALFTHAN (Chz. 26, R. 154) kann man Glykuronsäure und Pentosen auch durch Behandlung mit Benzoylchlorid und Natronlauge trennen; verseift man nämlich das Gemisch der Benzoylverbindungen mit Natriumäthylat, so scheidet sich nur die Glykuronsäure in Form des in Alkohol unlöslichen Natriumsalzes aus, während die Pentosen in Alkohol gelöst bleiben und mit Hülfe der Farbenreactionen identificirt werden können, am sichersten angeblich mittelst der Eisenchlorid-haltigen Orcin-Salzsäure BIAL's (s. bei l-Arabinose). MAYER, der diese Angaben nachprüfte (C. 1903, 1152), konnte indessen die, dem BIAL'schen Reagens zugeschriebenen Vorzüge nicht nur nicht bestätigen, sondern zeigte, dass der Zusatz des Eisenchlorides geradezu nachtheilig und irreführend wirkt (s. hierüber oben). Eine unmittelbare Unterscheidung von Glykuronsäure und Pentosen durch spectroskopische Prüfung der mit Orcin-Salzsäure erhaltenen Reactionsflüssigkeit ist nach ROSIN und LABAND, entgegen ihren anfänglichen Erwartungen, nicht möglich (Chz. 26, R. 61 und 100).

Handelt es sich darum, die Anwesenheit von Glykuronsäure-Verbindungen im Harn durch Nachweis der Glykuronsäure, als ihres Bestandtheiles, festzustellen, so fällt man den Harn mit Bleiessig bezw. Bleiessig und Ammoniak, zerlegt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff, erhitzt das eingedickte Filtrat mit einigen

Cubikcentimetern concentrirter Schwefelsäure im Autoclaven, und versetzt mit p-Bromphenyl-Hydrazin; enthält der Harn aber nur sehr kleine Mengen gepaarter Glykuronsäuren, so gelingt die Abscheidung des Hydrazides in der Regel nicht, und man muss sich dann mit der Orcinprobe begnügen (Mayer und Neuberg, H. 29, 59 und 256). Bildet gleichzeitig anwesende Glykose das Hinderniss, so ist unter Umständen eine Zerlegung der gepaarten Säuren mittelst Weinsäure in kochender concentrirter Lösung von Erfolg (Boulud, C. r. 136, 1037). Die quantitative Bestimmung nach der Tollens'schen Methode liefert natürlich auch hier nur wenig zuverlässige Resultate.

Elektricität. Bei der Elektrolyse einer mit Schwefelsäure angesäuerten Glykoselösung erhielt Renard (A. ch. V, 17, 289) Ameisensäure, Zuckersäure, und Trioxymethylen (polymerisirten Formaldehyd).

Leitet man einen kräftigen elektrischen Strom durch eine Glykoselösung, so tritt völliger Zerfall ein; Brown (N. 25, 249; Z. 23, 54) fand als gasförmige Zersetzungsproducte: Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure, während Aldehyd, Ameisensäure, und Essigsäure gelöst blieben; er schliesst hieraus, es sei als primäres Product Alkohol entstanden. Diese Vermuthung wird durch einen Versuch Berthelot's bestätigt (C. r. 87, 949), der aus einer wässerigen Glykoselösung wirklich etwas Alkohol erhielt, als er den Strom von acht Bunsen'schen Elementen mittelst eines Commutators, der 12- bis 15mal in der Secunde wirkte, so regulirte, dass der gleichzeitig entstehende Wasserstoff und Sauerstoff sich gerade wieder zu Wasser verbanden. Nach Drechsel (J. pr. II, 20, 378) ist jedoch dieses Versuchsergebniss zweifelhaft, und das Auftreten von Alkohol nicht mit Sicherheit bewiesen.

Gladstone und Tribe (N. 47, 277) liessen ihr Kupfer-Zink-Paar auf fünfprocentige Traubenzuckerlösung einwirken, erhielten aber erst bei 100° etwas Kohlensäure, und eine geringe Menge einer Substanz, die die Jodoformreaction gab und bei der Oxydation Essigsäure lieferte, also Alkohol gewesen sein kann; ein zuverlässiger Schluss lässt sich aber auch aus diesem Versuche nicht ziehen.

Nach Maumené entsteht bei der Elektrolyse von Glykose Milchsäure und aus dieser Alkohol; auf einen nahen Zusammenhang beider Substanzen hat schon Hanriot aufmerksam gemacht (C. r. 101, 1156), der durch trockene Destillation von einem Theile

milchsaurem Calcium mit zwei Theilen Aetzkalk 25 Proc. jener Alkoholmenge erhielt, die die Gleichung $C_3H_6O_3 = CO_2 + C_2H_6O$ vorauszusehen gestattet.

Der dunkeln elektrischen Entladung ausgesetzt, soll Glykose nach BERTHELOT (C. r. 131, 772) schon bei sieben Volt Spannung erhebliche Mengen freien Stickstoff binden; in geringerem Maasse soll dies auch schon bei der Einwirkung atmosphärischer Elektricität stattfinden.

5. Gährung.

Alkoholische Gährung. Traubenzuckerlösungen können in Gährung, als deren mehr oder weniger wesentliches Product Aethylalkohol auftritt, durch eine ganze Anzahl verschiedener Pilze versetzt werden, die theils zu den Ascomyceten, und zwar entweder zu den Sprosspilzen oder den Exoasceen, theils zu den Schimmelpilzen, theils endlich zu den Spaltpilzen gehören; die wichtigsten sind die Sprosspilze, und unter ihnen wieder die Saccharomyceten oder eigentlichen Hefenpilze. Für diese ist durch BUCHNER's Forschungen ausser Zweifel gestellt, dass der Träger ihrer Wirkung ein specifisches Enzym ist, die Zymase, die auch für sich, d. h. ohne Anwesenheit der lebenden Hefenzellen, alkoholische Gährung zu erregen vermag; Näheres hierüber soll zum Schlusse dieses Absatzes berichtet werden.

Nach HANSEN (C. 88, 1208 und 1390), der die älteren Definitionen von ENGEL und REESS (Annalen f. Oenologie 2, 145) als unzureichend erwies, sind die Saccharomyceten Sprosspilze (Ascomyceten aus der Gruppe der Gymnoasceen), die in der Regel ohne Mycel auftreten und endogene Sporen bilden; unter Umständen sind letztere fähig, unmittelbar neue Sporen zu erzeugen, ohne dass Sprossung vorangegangen ist (HANSEN, Chz. 26, 1010 und R. 329). Ihre einzelnen Arten sind hauptsächlich charakterisirt: 1. durch die Temperaturgrenzen, innerhalb deren die Sporenbildung vor sich geht, wobei jedoch Alter und Zustand der Zellen, Beschaffenheit der Nährlösung, und andere Umstände von Einfluss sind; 2. durch die anatomische Structur der Sporen; 3. durch die Hautbildung und das mikroskopische Aussehen der bei den nämlichen Temperaturen entstehenden Häute (HANSEN a. a. O.; JÖRGENSEN, C. 87, 534; VUYLSTECKE, C. 89, 259 und 592). Sämmtliche Saccharomyces-Arten sind befähigt, unter dem andauernden Einflusse verschiedener, besonders aber tiefer eingreifender äusserer Verhältnisse (z. B. betreffs Temperatur, Luft-

zutritt, Art der Nährlösung, Cultur auf Würzegelatine, . . .), neue Varietäten zu bilden, deren erworbene Eigenschaften (Zu- oder Abnahme des Gährungsvermögens; theilweiser oder gänzlicher Verlust der endogenen Sporenbildung, u. s. f.) sich bei Fortdauer der gegebenen Umstände als erblich erweisen, und zwar gilt dies auch für Einzellen-Culturen, bei denen das ungleichmässige Anpassungsvermögen einzelner Zellen immer wieder zur Entstehung neuer Varietäten Anlass giebt; aber alle diese kehren, unter den ursprünglichen Verhältnissen cultivirt, stets mit Leichtigkeit wieder in den anfänglichen Zustand zurück, so dass in praktischer Beziehung die Saccharomyceten als constante Arten anzusehen sind (HANSEN, C. 88, 1319; 90, 910; 91b, 28; 95b, 872; 98, 745; Chz. 19, 1879 und 25, R. 54; HANSEN und LINDNER, Chz. 14, 791; WORTMANN, L. J. 23, 535; LINDNER, C. 96b, 938; JÖRGENSEN, Chz. 22, R. 100 und C. 98b, 549). Der Art-Charakter bleibt selbst dann unverändert, wenn das äusserliche Verhalten keine Spur von Identität mehr erkennen lässt: so z. B. kann nach JACQUEMIN (C. r. 132, 1366) Unterhefe, die normaler Weise auf fast neutraler Würze unterhalb 10° gedeiht, allmählich dahin gebracht werden, dass sie in Lösungen von 0,7 Proc. Weinsäure-Acidität bei über 25° Gährung erregt; in die alten Verhältnisse zurückversetzt, nimmt sie aber alsbald, oder doch nach wenigen Generationen, auch ihre früheren Eigenschaften in jeder Hinsicht wieder an. Die Saccharomyceten sind jedoch ausser als constante, auch als echte und selbständige Arten aufzufassen (HANSEN, C. 91b, 28), und nicht als blosse Entwickelungs- oder Sprossen-Formen anderer, höher stehender Pilze; ältere Vermuthungen dieser Art widerlegte schon MITSCHERLICH, neuere mehr oder weniger bestimmte, von BAIL (Flora 1857, 417), BREFELD (C. 84, 378), ZOPF, MÖLLER (Chz. 17, R. 93; C. 93, 43), ADERHOLD (L. J. 23, 584), und Anderen, wies HANSEN zurück (C. 93, 481), dessen Standpunkte auch spätere Arbeiten von JANSSEN (Chz. 17, R. 200) und MÖLLER selbst (Chz. 17, R. 310) zur Stütze gereichen. Die sehr zuversichtlichen Behauptungen von LAURENT (1888), JUHLER und JÖRGENSEN (C. 95, 696), JÖRGENSEN (Chz. 19, R. 119; 20, R. 104), ECKENROTH und HEIMANN (Chz. 19, R. 312), SOREL (Bl. Ass. 14, 407), und WINKLER (C. 1902b, 391) über die Abstammung der Hefen von gewissen Schimmelpilzen, und über die gegenseitige Ueberführung von Hefen und Schimmelpilzen in einander, haben sich nach KLÖCKER und SCHIÖNNING (Chz. 19, R. 417; 20, R. 174; 21, R. 65; 22, R. 104; 24, R. 55), SEITER (C. 96b, 250), LINDNER

(Chz. 22, 914), und DUCLAUX (Bl. Ass. 16, 1231) gleichfalls als völlig irrthümlich erwiesen, obwohl JÖRGENSEN noch zögerte, dies zuzugeben (C. 96b, 110; Chz. 23, R. 17).

Während sich die Saccharomyceten gegen Rohrzucker und Maltose verschieden verhalten (s. bei diesen Zuckerarten), vergähren sie, soweit sie genauer untersucht sind, — was nach LANGE (Chz. 26, 200) zur Zeit etwa für 700 Rassen der Fall ist —, und überhaupt Gährung erregen, den Traubenzucker sämmtlich. Hierher gehören zunächst die sechs Hauptarten HANSEN'S: Saccharomyces cerevisiae aus Brauerei-Oberhefe, S. Pastorianus I, II, III aus Gährkellern und Brauereiräumen, S. Ellipsoideus I von den Schalen reifer Trauben, und S. Ellipsoideus II aus dem Bier; diese Namen hat man aber nur als Gruppenbezeichnungen anzusprechen, denn die Zellgestalten sind, wie erwähnt, in hohem Maasse von den Züchtungs-Bedingungen abhängig, und als solche nur charakteristisch, wenn diese constant bleiben (HANSEN, Chz. 25, R. 54). Nach BAU (Chz. 18, R. 316) umfasst überdies jede der genannten Hauptarten wieder eine Anzahl verschiedener Gruppen, S. cerevisiae z. B. vier, doch sind die Unterarten noch nicht alle genügend scharf charakterisirt; HANSEN verwirft aber diese Eintheilung BAU'S, und hält dessen Angaben für unzureichend (C. 95b, 871).

Ferner reihen sich an: S. anomalus I aus Brauereihefe (HANSEN) und die verwandten Arten II, III, IV (STEUBER, Chz. 24, R. 23), der dem erstgenannten gleichfalls nahestehende S. Saturnus aus indischen Erdarten (KLÖCKER, Chz. 26, R. 54), S. Ludwigii aus dem Schleimflusse der Eichen, ein diesem sehr ähnlicher S. von Rosinenschalen (SCHIÖNNING, Chz. 19, R. 225), S. Marxianus von Traubenschalen, S. exiguus aus Bäcker-Presshefe (REESS), die dem S. cerevisiae äusserst ähnliche Sake-Hefe aus japanischem Koji (KOZAI und YABE, Chz. 19, R. 312; 24, R. 194; C. 97b, 818), S. Awamori aus dem Koji der Luchu-Inseln (JNUI, C. 1902, 1242), S. Lebenis aus dem Kumys-ähnlichen ägyptischen und syrischen „Leben“ (RIST und KHOURY, Chz. 26, R. 42), S. opuntii aus indischem Feigenmoste (ULPIANI und SARCOLI, C. 1902b, 1335), S. Jörgensii aus Bier (LASCHÉ, C. 92, 859), S. productivus (FISCHER und THIERFELDER, B. 27, 2031), S. Vordermannii (WENT und PRINSEN-GEERLIGS, D. Z. 19, 1043), S. pyriformis aus Ingwerbier (WARD, C. 92b, 296), S. Ilicis und S. Aquifolii von den Früchten des Ilex aquifolium (SCHJERNING), und gewisse Varietäten von S. ellipsoideus (CUBONI und PIZZIGONI, C. 94, 246).

Weniger erforscht sind noch: S. conglomeratus von Weintrauben (Reess), dessen Existenz Hansen überhaupt anzweifelt, S. minor aus Bäckerhefe (Engel), — nach Arcangeli (C. 88, 974) ein Hauptferment der Brotgährung —, S. niger aus Kuhmilch (Marpmann, C. 87, 337), S. brassicae I bis III aus Sauerkraut (Wehmer, C. 1903 b, 678), die Hefen Mazé's aus Käse (Chz. 27, R. 57), die Hefe Marcano's aus Zuckerrohrsaft, die auch Methylalkohol bilden soll (C. r. 108, 955), die chinesische Hefe (Calmette, Chz. 16, R. 336), und S. Zopfii aus Rübensaft (Z. 47, 1084). Von den meist sehr gährkräftigen Schizo-Saccharomyceten, die sich gleichzeitig durch Sporenbildung und Spaltung fortzupflanzen vermögen, durch Züchtung ungewöhnlich wandlungsfähig sind, und in zwei Formen auftreten, einer generativen, sporogenen und einer vegetativen asporogenen, sind hauptsächlich zu erwähnen: Schizosaccharomyces Pombe oder tetrasporus aus ostafrikanischem Hirsebiere (Lindner, Ö. 23, 173); S. octosporus von der Oberfläche getrockneter Feigen (Beyerinck, Chz. 18, R. 205 und 21, R. 273; C. 97 b, 689); der brasilianische S. Logos (van Laer und Denamur, Bl. B. 9, 102; Rothenbach, Chz. 20, R. 145); S. mellacei (Lindner, C. 1901, 56 und 404); S. asporus oder Arakhefe (Beyerinck a. a. O.). Ueberhaupt keine alkoholische Gährung erregen: S. membranaefaciens aus dem Schleimflusse der Ulmenwurzeln (Hansen), S. Hansenii aus Baumwollsaatmehl (Zopf), und S. acidi lactis aus Milch (Grotenfeld), vermuthlich auch S. farinosus und S. Bailii (Lindner, Chz. 18, R. 54).

Ueber den Verlauf der Gährung, — die jedesmal eintritt, wenn verdünnte wässerige Glykoselösungen unter Zugabe der nöthigen Nährstoffe, die Kalium, Natrium (?), Magnesium, Calcium, Stickstoff, Phosphor und Schwefel enthalten müssen, mit Hefe versetzt, und bei mittlerer Temperatur, am besten zwischen 20 und 30°, sich selbst überlassen werden, — liegen zahlreiche Untersuchungen und Beobachtungen vor, die aber nur in den wenigsten Fällen schon mit Reinculturen angestellt, und deshalb zumeist nur von relativem Werthe sind. Die ersten quantitativen Forschungen rühren von Lavoisier her (Oeuvres III, 780), der es auch bereits unternahm, eine Gährungsgleichung aufzustellen, und dabei zwar kein brauchbares Resultat erhielt, aber doch den richtigen Weg zur Erlangung eines solchen wies. Die im Wesentlichen zutreffende Gleichung für den Zerfall der Glykose, $C_6H_{12}O_6 = 2CO_2 + 2C_2H_6O$, gab Gay-Lassac an (A. ch. I, 95, 311), und noch Dumas und Boullay erklärten sie im Ganzen für aus-

reichend (A. ch. II, 37, 45); DUBRUNFAUT zwar erwähnte bereits, dass man auf experimentellem Wege die theoretischen Mengen Kohlensäure und Alkohol nicht zu erhalten vermöge (C. r. 42, 945), aber erst die Arbeiten PASTEUR's (A. ch. III, 58, 330) zeigten, dass die GAY-LUSSAC'sche Gleichung gar nicht richtig sein könne, weil neben Kohlensäure und Alkohol noch andere Spaltungsproducte aufträten, namentlich Glycerin und Bernsteinsäure, welche letztere schon BEISSENHIRTZ (1818), SCHMIDT (1848), und SCHUNCK (A. 66, 174) beobachtet, aber nicht als regelmässiges Gährungsproduct erkannt hatten. Aus 100 Gewichtstheilen Glykose erhielt PASTEUR (A. ch. III, 58, 355 und 362) 48,3 Gewichtstheile (= 60,58 Volumtheile) Alkohol, 46,4 Gewichtstheile Kohlensäure, 2,5 bis 3,6 Gewichtstheile Glycerin, 0,4 bis 0,7 Gewichtstheile Bernsteinsäure, und 1,3 Gewichtstheile Fett, Cellulose, und andere nicht näher bekannte Stoffe, die, wie MAYER später zeigte (L. V. 14, 1 und 170), theilweise stickstoffhaltig sind. Für die Entstehung dieser Nebenproducte giebt PASTEUR die Gleichung:

$$49\,C_6H_{12}O_6 + 30\,H_2O = 12\,C_4H_6O_4 + 72\,C_3H_8O_3 + 30\,CO_2,$$

die sich nach MONOYER einfacher ausdrücken lässt in der Form

$$4\,C_6H_{12}O_6 + 3\,H_2O = C_4H_6O_4 + 6\,C_3H_8O_3 + 2\,CO_2 + O.$$

Zahlen, die den PASTEUR'schen sehr nahe stehen, fanden später auch andere Forscher, so z. B. erhielten aus 100 Theilen Glykose: MAYER 37,42 bis 42,2 Proc., TOLLENS 41,02 bis 43,01 Proc. Kohlensäure, SIEBEN (Z. 34, 837) 47,0 Proc. Alkohol, LIPPMANN (B. 12, 1648) 45,26 Proc. Kohlensäure, JODLBAUER (Z. 38, 344) 48,67 Proc. Alkohol, 46,54 Proc. Kohlensäure, 3,71 Proc. Bernsteinsäure und Glycerin, und 0,04 Proc. andere Stoffe, und KOSUTANY (L. V. 49, 173) 48,08 g = 60,58 ccm Alkohol. Nach ELION (Ö. 23, 401) sind aber die Kohlensäuremengen auch, je nach der Art der Hefe, merklich verschieden, derart, dass sie sogar die Unterscheidung der Hefen-Varietäten ermöglichen. Gemäss DUBRUNFAUT's Vermuthungen, die später von HOPPE-SEYLER (Pf. 12, 14) und NENCKI (J. pr. II, 7, 105) wieder aufgenommen wurden, tritt übrigens die Kohlensäure primär als Hydrat auf, und der Zerfall des Traubenzuckers erfolgt daher unter Aufnahme eines Molecüles Wasser.

Was indessen die Entstehung von Bernsteinsäure und Glycerin betrifft, so haben neuere Forschungen zu anderen als den von PASTEUR geäusserten Ansichten geführt. Bereits BOUSSINGAULT bemerkte (A. ch. V, 22, 98), dass die Menge dieser Körper keineswegs constant ist, sondern bei beschleunigter Gährung, z. B.

im luftverdünnten Raume, erheblich zunimmt; auch MÜLLER-THURGAU (Chz. 10, 322), THYLMANN und HILGER (C. 89, 260), sowie RAU (C. 92b, 155), STRAUB (Chz. 19, R. 405) und KULISCH (Z. ang. 1896, 419) beobachteten, dass kräftige Vegetation und Lebensthätigkeit der Hefe, bei reichlicher Ernährung, den Gehalt an Glycerin anwachsen, langsame Gährung, bei Mangel an Nährlösung, grosser Verdünnung, steigendem Säuregehalte, oder zu tiefer Temperatur, ihn sinken lässt. Nach UDRÁNZSKY (H. 13, 539) ist dies so zu erklären, dass die Glycerinbildung überhaupt nicht direct mit der alkoholischen Gährung zusammenhängt, vielmehr ein von dieser ganz unabhängiger, und selbst bei Ausschluss jeder Möglichkeit einer Gährung (z. B. beim Absterben auf zuckerfreiem Nährboden gewachsener Hefe) dennoch stattfindender Vorgang ist; sie steht in inniger Beziehung zum Stoffumsatze in der Hefenzelle, und die Quelle des beim Stoffwechsel oder beim Zerfalle der Hefe frei werdenden Glycerines ist wahrscheinlich im Lecithingehalte der Hefe zu suchen. Die Unabhängigkeit der Glycerinbildung von der eigentlichen Gährung, sowie ihre Beeinflussung durch die Rasse und Individualität der Hefe und die allgemeinen Ernährungsbedingungen, nehmen auch MÜLLER-THURGAU (Chz. 19, 1593), WORTMANN (Chz. 22, 679), EFFRONT (C. r. 119, 169), und LABORDE (C. r. 129, 344) an; sie sehen hierin die Erklärung dafür, dass die nämliche Hefe, während ihr Gährvermögen bedeutend variirt, doch stets eine ziemlich gleichbleibende Menge Glycerin liefern kann (und umgekehrt), ferner dass eine gegebene Hefe aus verschiedenen Zuckerarten ganz verschiedene, unter Umständen um fast 50 Proc. des Gesammtbetrages differirende Glycerinmengen zu ergeben vermag, z. B. 2,37 und 3,15, oder 1,75 und 3,16 Proc. LABORDE, sowie auch KAYSER und DIENERT (Bl. Ass. 19, 353) halten aber für die Quelle des Glycerins den Zucker, und glauben, dass es bei Beginn der Gährung in relativ grosser Menge entstehe, dann ein Maximum erreiche, und schliesslich durch Verbrennung und Esterification zum überwiegenden Theile wieder verbraucht werde, besonders bei höherer Temperatur. Jedenfalls machen alle diese Umstände es leicht begreiflich, dass das Verhältnis zwischen Alkohol und Glycerin für verschiedene Culturhefen und unter verschiedenen Verhältnissen innerhalb sehr weiter Grenzen wechselt: für eine Anzahl reiner Hefen fanden es HANSEN (F. 25, 532) und AMTHOR (H. 12, 64) 100:2,63 bis 5,50, LABORDE (Chz. 24, 833) 100:2,50 bis 7,75, BERNHEIMER (C. 95b, 650) 100:8,3 bis 11,8, und für reine Naturweine WINDISCH (Chz.

25, R. 241; 26, 865), PETKOW (Chz. 26, R. 41), und SZILÁGYI (Chz. 27, 681), 100:5,4 bis 12,8, ja bis 17,9.

Die Bernsteinsäure entsteht nach RAU (a. a. O.), BLUMENTHAL (C. 94b, 618), STRAUB (a. a. O.), sowie KAYSER und DIENERT (Bl. Ass. 19, 353) gleichfalls als normales Stoffwechselproduct der Hefe; die Individualität der Hefe, die Natur des Zuckers, die Menge und Beschaffenheit der Nährstoffe (besonders der stickstoffhaltigen), die Gegenwart von Säuren, die Concentration und Temperatur, u. s. f., sind auch hier von grossem Einflusse; THYLMANN und HILGER (a. a. O.) erhielten jedoch erheblich mehr Bernsteinsäure, wenn die Gährung in concentrirter Lösung (30 bis 40 Proc.) und bei reichlichem Luftzutritte stattfand, während hinwiederum EFFRONT (S. ind. 44, 76) desto mehr Bernsteinsäure (und vermuthlich auch Glycerin) entstehen sah, je ungünstiger die Wachsthums-Verhältnisse, und je lebensschwächer die Hefezellen waren. Nach KAYSER und DIENERT erreicht auch die Bildung der Bernsteinsäure im Verlaufe der Gährung einen maximalen Betrag, von dem aus sie dann wieder abnimmt; zwischen ihr und der Glycerinbildung besteht indess zwar zuweilen eine gewisse Parallelität, aber kein innerer Zusammenhang. Einen solchen hatte DUCLAUX insofern angenommen, als er die Bildung von Glycerin und Bernsteinsäure besonderen, von der Hefenzelle auszuscheidenden Enzymen zuschrieb; diese Vermuthung trifft jedoch nach BUCHNER nicht zu (B. 30, 2671), und ebenso wenig gestützt erscheint vorerst die Hypothese von GRÜSS (C. 1901b, 436), der gemäss eine in der Hefe enthaltene Oxydase Asparagin in Aepfelsäure und weiterhin in Bernsteinsäure überführen soll.

Bei Gährungsprocessen, die im Grossen verlaufen, begleiten den Alkohol eine ganze Anzahl von Nebenproducten. LAVOISIER hielt Essigsäure für einen wesentlichen Bestandtheil, nach DUCLAUX und BÉCHAMP (C. r. 75, 1036) fehlt sie aber häufig ganz, oder ist nur in minimaler Menge (0,05 Proc.) vorhanden; THYLMANN und HILGER beobachteten sie nur, wenn sie concentrirte Lösungen (30 bis 40 Proc.) bei freiem Luftzutritte vergohren, wobei die Hefe vermuthlich den schon gebildeten Alkohol weiter verändert (DELBRÜCK, Ö. 32, 695). Zweifellos vermögen aber auch Reinhefen kleine Mengen Essigsäure abzuscheiden (BECKER, C. 98, 286), jedoch in sehr wechselnder Weise, und von den vier Arten des S. anomalus z. B. giebt überhaupt nur I etwas Essigsäure und Essigester (STEUBER, Chz. 24, R. 23). Ameisensäure, deren Auftreten schon DUBRUNFAUT wahrnahm, tritt nach THOMAS

(C. r. 136, 1015) nur unter ganz bestimmten Culturbedingungen, die hauptsächlich auch die Darbietung gewisser stickstoffhaltiger Nährstoffe betreffen, und stets nur in kleinen Mengen auf. Der Aldehyd, den BÉCHAMP, RÖSER (Chz. 17, R. 80), sowie PIERRE und PUCHOT nachwiesen, und ebenso wohl auch der Amylaldehyd und Isobutylaldehyd, die ORDONNEAU auffand (C. r. 102, 217), entstehen nach DURIN (Bl. Ass. 6, 239) stets erst durch nachträgliche Oxydation der Alkohole, namentlich an der Oberfläche der Schaumblasen, in grösserem Maassstabe aber nur, wenn gleichzeitig Kahmhautbildung erfolgt (KRUIS und RAYMAN, C. 95b, 311). Diese begünstigt auch das Auftreten von Furol, das normaler Weise nach LINDET (C. r. 111, 236), VAN LAER, und WINDISCH nur ein Product secundärer Zersetzung beim Destilliren oder beim Abtreiben des Dampfes darstellt. Aceton ist nicht vorhanden (JAKSCH, B. 19, R. 782).

Sehr mannigfaltig sind die Bestandteile der sogen. Vorlauf- und Fuselöle; im Kartoffel-Fuselöle fand WINDISCH (C. 92, 893) 11,61 Proc. Wasser, 2,70 Proc. Alkohol, 58,88 Proc. Amylalkohol, 5,87 Proc. Normal-Propylalkohol, 20,85 Proc. Isobutylalkohol, 0,01 Proc. Furol und Basen, 0,01 Proc. Fettsäuren und 0,07 Proc. Ester von Fettsäuren, deren letztere in 100 Theilen 36 Caprinsäure, 12 Pelargonsäure, 34 Caprylsäure, 14 Capronsäure, 0,5 Buttersäure und 3,5 Essigsäure enthielten. KRUIS und RAYMAN (a. a. O.) isolirten aus 1000 g Kartoffelfuselöl 48,88 g Alkohol, 0,85 g Normal-Propylalkohol, 4,19 g Isobutylalkohol, 942,42 g Amylalkohol, 0,19 g Hexylalkohol, 0,26 g Aethylcaprylat, 1,0 g Amylcaprylat, 0,66 g Amylcaprinat, und geringe Mengen Ameisensäure-, Essigsäure- und Valeriansäure-Ester. Korn-Fuselöl ergab nach WINDISCH 10,15 Proc. Wasser, 4,02 Proc. Alkohol, 68,55 Proc. Amylalkohol, 3,17 Proc. Normal-Propylalkohol, 13,53 Proc. Isobutylalkohol, 0,11 Proc. Hexyl- und eine Spur Heptylalkohol, 0,02 Proc. Terpen, 0,04 Proc. Terpenhydrat, 0,01 Proc. Furol und Basen, 0,14 Proc. Fettsäuren, und 0,26 Proc. Ester von Fettsäuren, deren letztere in 100 Theilen 44,1 Caprinsäure, 12,9 Pelargonsäure, 26,7 Caprylsäure, 13,2 Capronsäure, 0,4 Buttersäure, und 2,7 Essigsäure enthielten. HILGER (C. 94, 981) fand in einem Kornfuselöle normalen und secundären Nonylalkohol, Glycerin, und von Fettsäuren Stearin-, Palmitin-, Caprin- und Laurinsäure. Nach RABUTEAU (C. r. 87, 500) sind zuweilen auch Methylpropylcarbinol, Aethylacetat, und bis 15 Proc. Isopropylalkohol vorhanden, — den indess SCHÜPPHAUS nicht aufzufinden vermochte (C. 92b, 206) —,

nach EMMERLING (B. 35, 694) normaler Butylalkohol (25 g in 100 kg), nach BERTHELOT Butyl-, Capryl-, Caproyl- und Oenanthyl-Alkohol, nach ORDONNEAU (C. r. 102, 217) die Aether der Essig-, Propion-, Butter- und Capronsäure, sowie das schon von GEUTHER (A. 126, 63) beobachtete Acetal, nach SCHÜPPHAUS (a. a. O.) verschiedene Amylester, und nach HENNINGER (C. r. 95, 94) Isobutylenglykol, den SANSON fast regelmässig und in Mengen von etwa 0,3 Proc. vorfand (S. ind. 31, 123; C. r. 106, 208). Noch andere, oft ganz specifische Producte charakterisiren alkoholische Destillate besonderer Herkunft; in 100 Litern aus frischer Kirschenmaische bereiteten Kirschenbranntweines waren z. B. nach WINDISCH (C. 95, 859) enthalten: 43600 g Alkohol, 2,5 g Propylalkohol, 3,5 g Isobutylalkohol, 20,1 g Amylalkohol, 1,2 g Isobutylenglykol und Glycerin, 0,9 g Ameisensäure, 56,2 g Essigsäure, 2,0 g Buttersäure, 2,8 g höhere Fettsäuren (Caprin-, Capron-, Capryl- und Palmitinsäure ?), 1,7 g Ameisensäure-Aethylester, 65,7 g Essigester, 3,2 g Buttersäureester, 6,8 g Ester höherer Fettsäuren, 2,1 g Aldehyd, 0,8 g Acetal, 0,73 g Furol, 0,35 g höher siedende Oele, 0,4 g Benzaldehyd, 5,8 g Benzaldehyd-Cyanhydrin (neben 1,96 g freier Blausäure), eine Spur Benzoësäure, 5,9 g Benzoësäure-Ester, und 0,52 g Ammoniak und organische Basen. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangte bei Untersuchung des Kirschenbranntweines auch LANG (Bl. Ass. 19, 1238). — Schwefelhaltige Ester und Aethylsulfid enthalten nach BARBET (Bl. Ass. 19, 1107) und ELWART (Bl. Ass. 20, 562) besonders Alkohole aus Melasse oder aus geschwefelten Zuckersäften; bei der Entstehung dieser Substanzen, die anscheinend auch das sogen. „Böcksern" der Weine bedingen, sind nach WORTMANN (C. 1902b, 757) vielleicht auch reducirende Enzyme der Hefenzellen mit im Spiele.

Von basischen Stoffen sind nachgewiesen: Trimethylamin und andere Amine (LUDWIG, W. 56, 287; ORDONNEAU, C. r. 102, 217), Pyridin, Collidin und Homologe (PINNER und KRÄMER, B. 3, 75; HAITINGER, M. 3, 688; ORDONNEAU, a. a. O.), β-Glykosin, $C_7H_{10}N_2$ (MORIN, C. r. 106, 360; TANRET, C. r. 106, 418) und die Basen $C_8H_{12}N_2$ und $C_{10}H_{16}N_2$ (SCHRÖTTER, B. 12, 1431), sowie $C_{13}H_{20}N_4$ (OSER, W. 56, 489; GUERIN, J. ph. VI, 7, 323). SCHRÖTTER's Basen hält STÖHR (J. pr. II, 47, 439 und 53, 509) für Derivate des Pyrazins $C_4H_4N_2$ und MORIN's Base für Trimethyl-Pyrazin; thatsächlich isolirten auch BAMBERGER und EINHORN (B. 30, 224) aus einigen Fuselölen 2-5-Dimethyl-Pyrazin $C_6H_8N_2$ und 2-5-Dimethyl-Piperazin $C_6H_{14}N_2$.

Es ist jedoch keineswegs wahrscheinlich, oder gar bewiesen, dass alle die angeführten Substanzen wirkliche Erzeugnisse der eigentlichen Hefengährung sind; schon MÜLLER (J. p. I, 70, 65) erklärte sie zum Theil für Zersetzungsproducte der Hefe, BREFELD (L. J. 1876, 308) fasste sie als Producte des Absterbens der Hefe auf, RAYMAN, sowie BIOURGE (C. 96b, 109) als solche des Eiweisszerfalles und des biologischen Abbaues von Nährstoffen (besonders auch von stickstoffhaltigen), und LINDET (C. r. 112, 102) als Zersetzungsproducte des ERRERA'schen Hefengummis und des Hefenglykogens, dessen Hydrolyse nach LOEW (C. 92b, 1074), CREMER (Biol. 31, 183), ALBERT (C. 1901b, 1209), sowie HARDEN und ROWLAND (Chz. 25, 1063) auch das Material für die sogen. Selbstgährung der Hefe liefert. Das Wesen letztgenannter Erscheinung besteht nach BERTHELOT, der sie wohl zuerst näher beschrieb (C. r. 43, 238), darin, dass neue Zellen auf Kosten schon in den Mutterzellen enthaltener Stoffe gebildet werden, wozu hauptsächlichen Anlass ein Mangel an assimilirbaren Kohlenhydraten giebt, der die Hefe zwingt, zunächst ihr Glykogen zu vergähren, und sodann (unter dem Einflusse trypsinähnlicher Enzyme) auch ihre eigentliche Leibessubstanz anzugeifen; bei dieser Reaction, deren Intensität im Ganzen mit der Höhe des Glykogengehaltes parallel geht, für deren Verlauf aber auch Reizwirkungen anwesender Salze auf das Plasma von weitgehendem und (je nach Menge und Natur der Salze und nach Concentration und Reaction des Mediums) bald förderndem, bald lähmendem Einflusse sind, können 6 bis 7 Proc. Alkohol und 14 bis 15 Proc. Kohlensäure der Hefentrockensubstanz entstehen, daneben aber auch höhere Alkohole und stickstoffhaltige Producte mannigfacher Art (LOEW, a. a. O.; LINTNER, Chz. 23, 851 und C. 1900, 54; KUTSCHER, H. 32, 59); die Intensität der Selbstgährung wächst beim Aufbewahren der Hefe anfänglich, nimmt aber nach einiger Zeit allmählich ab, und kann schliesslich fast ganz erlöschen, ohne dass jedoch die Hefe hierbei auch ihre Gährkraft gegenüber Zuckerlösung verlöre (LINTNER, a. a. O.).

Als Bestätigung der Ansichten, die sich aus den angeführten Anschauungen ergeben, lassen sich die Thatsachen betrachten, dass bei langsamer Gährung oder bei Anwendung alter, kraftloser, hungernder Hefe stets viel Nebenproducte entstehen (BREFELD, a. a. O.; JODLBAUER, Z. 38, 308; ELLIESEN, Chz. 25, R. 201; KUTSCHER, a. a. O.), bei rascher und lebhaft verlaufender Gährung aber nur wenige (LINDET, C. r. 112, 663); doch ist bei derartigen

Vergleichen zu beachten, dass nach BORNTRAEGER (C. 93, 183) auch die Beschaffenheit des zu vergährenden Materiales von grossem Einflusse ist, und namentlich ein Fettgehalt die Entstehung des sogen. Fuselöles ausserordentlich zu begünstigen scheint. Nach anderen Forschern verdanken die Nebenproducte der alkoholischen Gährung ihr Dasein zumeist der gleichzeitigen Vegetation von Spaltpilzen, es soll also z. B. der Amylalkohol, der nach MARCKWALD (B. 35, 1595) und KAILAN (M. 24, 536) ein Gemenge der optisch inactiven und der linksdrehenden Form zu sein pflegt, durch den, zuerst von PERDRIX (Chz. 15, R. 254) aus dem Wasser der Seine isolirten, nach PERDRIX und GUIGNARD (Chz. 27, 223) aber auch in anderen, besonders in kalkhaltigen Wässern sehr verbreiteten Bacillus amylocymicus gebildet werden, und dergleichen; hieraus lasse es sich erklären, dass die höheren Alkohole trotz wechselnder äusserer Bedingungen (z. B. bei 8 bis 35° Temperatur) in fast gleichbleibender Menge auftreten (LINDET, C. r. 107, 182), während ihre Bildung durch Zusatz gewisser, den Spaltpilzen, aber nicht der Hefe schädlicher Stoffe, z. B. geringer Spuren Wismuthsubnitrat, sowie durch intensive Zufuhr von Luft, die die Entwickelung der anaëroben Bacterien hemmt, mehr oder weniger vollständig unterdrückt werden kann (GAYON und DUPETIT, C. r. 103, 883; LINDET, Bl. Ass. 11, 95; CAMBIER, Bl. Ass. 11, 110). Obgleich aber die Thätigkeit von Spaltpilzen sicherlich eine sehr wichtige Rolle zu spielen vermag, so geht es doch nicht an, diese völlig zu verallgemeinern. Nach ORDONNEAU (C. r. 102, 217) ist es z. B. zweifellos, dass auch Reinculturen von Saccharomyces Ellipsoideus, die Traubenzucker sehr schnell und weit rascher als etwa S. Pastorianus vergähren (MARTINAND, C. r. 107, 745), höhere Alkohole liefern, — jedoch nach GENTIL (Mon. IV, 11, 568) keinen Amylalkohol —, und dass nur bei Anwendung von S. Ellipsoideus der Normal-Butylalkohol unter diesen auftritt; da S. Ellipsoideus je nach der Art des Substrates und der äusseren Umstände, z. B. der Belichtung, ziemlich variationsfähig zu sein scheint (JACQUEMIN, C. r. 106, 643; VAN LAER, C. 92, 483; MARTINAND, C. 92, 212; TOLOMEI, C. 93, 102), so erklärt sich hieraus vielleicht die Mannigfaltigkeit der gerade von seinen Abarten gelieferten Bouquetstoffe (WORTMANN, L. J. 21, 901 und 23, 584; MACH und PORTELE, L. V. 41, 233). RAYMAN und KRUIS wurden durch ihre Beobachtungen gleichfalls zur Ueberzeugung geführt, dass die Hefen höhere Alkohole und dergl. selbst, d. h. ohne Mithülfe von Spaltpilzen, abzuscheiden vermögen, wenngleich die Um-

stände, unter denen z. B. Amylalkohol in relativ so grossen Mengen erzeugt wird, bisher nicht genügend aufgeklärt werden konnten. Auch das angebliche Auftreten von Methylalkohol ist nur bei Anwendung einer einzigen, von MARCANO entdeckten Hefenart wahrgenommen worden (C. r. 108, 955).

Von grosser Bedeutung für die Gährung sind Temperatur und Concentration der Zuckerlösung, hinsichtlich derer jedoch durch systematische Zucht eine weitgehende Anpassung ermöglicht werden kann (JACQUEMIN, Bl. Ass. 19, 1485); auch ist zu beachten, dass die für die Gährung günstigen oder günstigsten Verhältnisse dies keineswegs auch für die Assimilation der Hefe sind oder sein müssen (BOKORNY, C. 1902b, 464 und 707). Das Temperatur-Minimum beträgt je nach der Species der Hefe gewöhnlich 1 bis 6° (HANSEN, a. a. O.), doch tritt in der Nähe von 0° die Gährung nur sehr schwierig ein und verläuft unvollständig, obwohl die Hefe an sich Temperaturen von —78°, —100°, ja sogar —114° ausgesetzt werden kann, ohne dass sich ihre gährungserregende Kraft nach allmählichem Aufthauen geschädigt zeigt (CAGNIARD-LATOUR, A. ch. II, 58, 206; FRISCH, B. 20, R. 290; SCHUMACHER, W. 1874, 70; BERT, C. r. 80, 1579); erst bei 20stündigem Verweilen bei —130° verliert die Hefe ihre physiologische Wirksamkeit, jedoch nicht ihre Lebensfähigkeit (PICTET und YOUNG, C. r. 98, 747), während 108stündige Abkühlung auf —70° auch die erstere noch nicht beeinträchtigt, selbst dann nicht, wenn gleichzeitig hoher Druck, von 300 bis 400 Atmosphären, zur Einwirkung gebracht wird (REGNARD, C. r. 98, 745; CERTES und COCHIN, Acad. Belg. III, 8, 652). Nach ARSONVAL (C. r. 133, 84) bleibt Hefe sogar bei der Temperatur der flüssigen Luft wochenlang lebensfähig, und diese grosse Widerstandsfähigkeit soll eine Folge des in den Hefenzellen herrschenden, sehr hohen osmotischen Druckes sein; sie wird daher vernichtet, wenn man diesen aufhebt, z. B. durch vorheriges Einlegen der Hefe in sonst unschädliche, aber hypertonische Lösungen von Kochsalz, Salpeter oder Glycerin.

Das Temperatur-Optimum der meisten Hefen liegt bei 30 bis 35°, das der gesunden kräftigen Bierhefe z. B. bei 34° (JODLBAUER, Z. 38, 308); S. Ellipsoïdeus I und II erregen nach HANSEN bei 34° ebenfalls starke Gährung, S. cerevisiae I, sowie S. Pastorianus I und III sind noch bei 38 bis 40° wirksam, gewisse Weinhefen sogar noch bei 42° (RAVIZZA, C. 91b, 321; KAYSER, C. 93, 838). Im Allgemeinen nimmt aber die Intensität und Vollständigkeit

der Gährung bei so hohen Temperaturen erheblich ab, was leicht erklärlich ist, da die verschiedenen Hefenspecies das Vermögen, Gährung zu erregen, nach MAYER bei 50 bis 53°, nach HANSEN bei 52 bis 62° schon ganz verlieren, und bei 60 bis 70° C. bereits absterben. Gewöhnliche Weinhefe wird durch feuchte Wärme schon bei 55 bis 60° getödtet, durch trockene aber noch nicht bei 105 bis 110°; käufliche Bierhefe geht durch feuchte Wärme bei 60 bis 65° zu Grunde, durch trockene jedoch wird sie bei 95 bis 100° nicht geschädigt; dem Sonnenlichte ausgesetzt, sind jedoch viele Hefenarten weit empfindlicher, so z. B. sterben nach MARTINAND, TOLOMEI und LOBMANN (Bl. Ass. 15, 424) häufig sowohl Wein- als auch Bier- und Brennerei-Hefe infolge directer Bestrahlung bei 36 bis 37° nach drei Tagen, bei 41 bis 45° sogar schon nach vier Stunden ab. Bei 37° lufttrocken gemachte Hefe wird im Wasserstoffstrome bei 95 bis 100° binnen sechs Stunden getödtet, bei 35° unter 30 mm Druck 2,5 bis 4 Stunden entwässerte unter gleichen Verhältnissen erst nach acht Stunden (BUCHNER, B. 33, 3307). Die Sporen der Weinhefe vertragen, wie MANASSEIN und KAYSER nachwiesen, 115 bis 120° trockener Wärme (C. 91, 170). Schonend, aber möglichst rasch bei 40° getrocknet, und unter günstigen Umständen gelagert (mit Holzkohle oder Holzstoff gemischt, vor Luft- und Wasserzutritt geschützt, und bei annähernd 0°), bewahren die Hefen, gezüchtete wie wilde, zu einem je nach den Umständen wechselnden Theile 5 bis 9, zuweilen 11 bis 12, ja 13 bis 14 Jahre lang ihre Lebenskraft (WILL, Chz. 20, R. 284; 22, R. 72; 24, R. 13; 25, R. 16); Presshefe wird nach CL. BERNARD und SCHRÖDER auch durch 17 Wochen langes Liegen über concentrirter Schwefelsäure, sowie durch zweijähriges Trockenliegen nicht getödtet. Mit 10procentiger Zuckerlösung in Berührung, bleiben Hefenzellen nach HANSEN (Chz. 22, R. 235 und 256), DUCLAUX und KAYSER (Bl. B. 8, 246) und HERON (C. 96, 760) 5 bis 16, nach WORTMANN unter Umständen selbst 25 Jahre lang lebensfähig; beim Aufbewahren in völlig luftdicht geschlossenen Röhren sterben aber die Zellen binnen 1 bis 2, die Sporen binnen 2 bis 3 Jahren ab (HANSEN, a. a. O.).

Was die Concentration der Zuckerlösung anbelangt, so sind die älteren Angaben von WIESNER (W. 59, 1869) nicht zutreffend, es lassen sich aber allgemein gültige Regeln überhaupt nicht aufstellen, weil die Art der Hefe, die Mengenverhältnisse von Hefe und Zucker, sowie die Anwesenheit und Zusammensetzung einer Nährlösung, von maassgebendem Einflusse sind (JODLBAUER, Z. 38, 319). Bei 5

bis 20 Proc. Zuckergehalt werden die Lösungen durch gleich grosse Hefenmengen fast ganz gleichmässig vergohren (Brown, N. 65, 116), während bei über 30 Proc. eine merkliche Verlangsamung eintritt; nach Hayduck (D. 240, 391) vermag jedoch Hefe bei 30 Proc. noch eine kräftige, und selbst bei 70 Proc. noch eine merkliche Gährung zu bewirken, es vergohren z. B. bei 30, 50, 60 und 70 Proc. Zuckergehalt noch 92,7, 45,9, 24,9, 5,9 Proc. des Zuckers. Jodlbauer beobachtete, unter seinen Versuchsbedingungen und beim Temperaturoptimum von 34°, als günstigste Concentration 8 Proc.; bei höheren und niedrigeren Concentrationen ging die Gährung stets weit langsamer von statten, vollständig aber verlief sie selbst bei 0,1 Proc., falls geeignete Nährlösung hinzugefügt wurde. Schon Dubrunfaut nahm wahr, dass geringe Zusätze gewisser Salze, besonders der Phosphate, auch in stark concentrirter Lösung den normalen Verlauf von Gährungen ermöglichen, die unter anderen Umständen nicht, oder nur sehr unvollständig und langsam stattfinden. Setzt man einer 30procentigen Zuckerlösung einige Procente weinsaures Natronkali zu, so erfolgt nach Mayer (B. 13, 1163) energische Gährung, und ähnlich wirken phosphorsaure Salze (Salomon und Matthew, N. 49, 166; Elion, Ö. 23, 401; Wroblewski, J. pr. II, 64, 1; Colette und Boidin, Chz. 26, 542), namentlich Kalium- und vor allem Ammoniumphosphat (Delbrück, Chz. 23, 175; Bücheler, Chz. 23, R. 10); bei Zugabe von 1 Proc. Asparagin und 0,2 Proc. Kaliumphosphat und Magnesiumsulfat erhielt Delbrück aus 30procentiger Zuckerlösung bei 24° C. eine Maische von fast 19 Proc. Alkoholgehalt (Chz. 10, 19), wie sie nach Möslinger nur einige Südweinhefen unter günstigen Umständen direct zu liefern vermögen (C. 96b, 906). Nach Jacquemin (Bl. Ass. 19, 1485 und 1491) ist in Gegenwart von Phosphaten, namentlich Ammonium- und Mono-Calcium-Phosphat, auch die Anpassung der Hefen an veränderte Concentrationen, an Zusätze von Säuren, Alkoholen u. s f. eine sehr viel raschere und weitergehende. Bemerkenswerth ist ferner, dass sehr kleine Mengen Hefen, die 1- bis 2procentige Zuckerlösung nicht mehr verändern, sie sofort vergähren, sobald man eine gewisse ganz geringe Menge Kochsalz zusetzt (Bial, Chz. 20, R. 48). Bei allen solchen Versuchen ist aber auch die Beschaffenheit des Traubenzuckers nicht gleichgültig; so wird z. B. durch längeres Erhitzen von Glykoselösung, für sich oder mit Salzsäure, deren Gährungsfähigkeit bedeutend geschädigt (Bödeker, A. 117, 111; Durin, J. fabr. 19, 47; Z. 29, 39).

Fügt man dem Traubenzucker keine Nährlösung bei, so wird er selbst durch grössere Zusätze kräftiger Lagerbierhefe nur schwierig, und durch kleine sehr unvollkommen und langsam vergohren, so dass man z. B. nach sieben Tagen erst 16 Proc. Alkohol erhält; dies ist insofern leicht erklärlich, als die Hefe, wie jede Pflanze, zu ihrer Entwickelung unbedingt gewisser Mengen Nährstoffe bedarf (Tollens und Stone, B. 21, 1572 und Z. 38, 1156; Chudiakow, L. J. 23, 333 und 391; Bokorny, Pf. 89, 454). Fehlen die Nährstoffe nicht ganz, herrscht aber doch Mangel an ihnen, so wird die Gährung häufig so sehr verlangsamt, dass keine Kohlensäure-Entwickelung sichtbar ist, sie kann aber trotzdem eine vollständige sein (Bau, N. Z. 37, 161). Ein Ueberschuss an Nährstoffen hingegen ist zwar nicht schädlich, fördert aber auch die Gährwirkung nicht (Heinzelmann, Chz. 21, R. 300); ihr specifischer Einfluss hängt völlig von ihrer Zusammensetzung ab, und sowohl die mineralischen Nährstoffe (besonders auch die Phosphorsäure) als auch die verschiedenen Arten der stickstoffhaltigen sind hierbei von tief eingreifender Wichtigkeit (Heinzelmann, a. a. O.; Kusserow, Chz. 22, 935; Thomas, C. r. 133, 312). In Lösungen, die neben kleinen Mengen Traubenzucker (0,5 Proc.) stickstoffhaltige Substanzen (besonders Pepton) in sehr grossem (mehrfachem) Ueberschusse enthalten, soll die Hefe sogar, unter bedeutender Steigerung ihrer Wachsthums- und Vermehrungs-Fähigkeit, den Charakter eines gährungserregenden Organismus in hohem Grade, ja so gänzlich verlieren, dass sie, auch unter den sonst günstigsten Verhältnissen, den Zucker nicht mehr in Alkohol und Kohlensäure umsetzt, wenngleich er theilweise zur Assimilation verwendet zu werden scheint (Iwanowski, C. 1903, 890). Sehr mannigfaltig sind die Quellen, aus denen die Hefe ihren Kohlenstoff-Bedarf zu decken vermag; nach Bokorny (D. 303, 115; C. 97, 553) zählen zu ihnen, neben den Zuckerarten, u. a. Mannit, Glykogen, Glycerin, neutrale Salze der Essigsäure, Citronensäure, Weinsäure, und Asparaginsäure, Asparagin, Glutamin, Leucin, Pepton, Caseïn und Albumin.

Während unter günstigen Verhältnissen ein Theil Hefe nach Thénard 66, nach Mitscherlich 100, nach Maumené 200 Theile Traubenzucker zu vergähren vermag, wird der Verlauf der Gährung durch die Anwesenheit einer grossen Anzahl theils anorganischer, theils organischer Stoffe beeinflusst, indem diese die Einwirkung der Hefe hemmen oder ganz hindern. Es liegen hierüber zahlreiche Arbeiten vor, sowohl ältere, unter denen be-

sonders die zusammenfassende von DUMAS (A. ch. V, 3, 81) hervorzuheben ist, als auch neuere, u. a. die von BOKORNY (Chz. 20, 963 und R. 277; D. 303, 115; C. 97, 553; Z. ang. 1897, 367; Chz. 25, 365) und WROBLEWSKI (J. pr. II, 64, 1); die erzielten Resultate sind aber häufig nur von relativem Werthe, da es sich (besonders in früherer Zeit), nicht immer um Reinculturen handelte die Beschaffenheit der Hefe und namentlich die Menge des Hefenzusatzes von ausserordentlichem Einflusse sind, die Versuchsdauer von grösster, oft ausschlaggebender Wichtigkeit ist (VANDEVELDE, Bl. B. 16, 374), die Menge und Zusammensetzung der Nährlösung eine wichtige Rolle spielen, und endlich die wirksame Concentration der schädlichen oder hindernden Zusätze keineswegs eine constante Grösse darstellt, sondern mit der Masse, dem Zustande, und den Ernährungsverhältnissen der Hefe, mit dem Mengenverhältnisse zwischen Hefe und Zusatz, sowie mit der Concentration, Temperatur, und Reaction der Lösung in hohem Grade variirt (BIERNACKI, Pf. 49, 130; HAYDUCK, C. 86, 727; WEHMER, Chz. 21, 73; 23, 163; 25, 42); zudem hat man hierbei häufig erstaunlich weitgehende und oft erbliche Anpassungs-Erscheinungen der Hefe zu berücksichtigen (MÜLLER-THURGAU, C. 1900, 52; CLERFEYT, C. 1901 b, 704; JACQUEMIN, a. a. O.), die u. a. selbst gegenüber mineralischen Säuren, schwefeliger und salpetriger Säure, concentrirten Salzlösungen, u. s. f., in geradezu überraschendem Grade hervortreten (JACQUEMIN, a. a. O.; LEPOUTRE, C. 1902, 1242; KOSSOVICZ, C. 1903, 475; FERNBACHER, C. 1902, 489). Endlich sind auch bis in die jüngste Zeit häufig einerseits die Einflüsse auf die Lebensfähigkeit und die auf das Gährungsvermögen der Zellen verwechselt worden, und andererseits die entwickelungshemmende Wirkung, die nach PAUL (Z. Ph. 37, 754) wesentlich von der Concentration der Zusätze abhängt, mit der keimtödtenden, bei der auch die Concentration der Lösung und die Zeitdauer der Einwirkung in Frage kommen, und zwar namentlich in jenen Fällen, in denen die Zusätze als in dissociirtem Zustande gelöst anzunehmen sind. Nach DRESER (Arch. f. Pathol. 32, 456), KAHLENBERG und TRUE (Chz. 20, R. 315), PAUL und KRÖNIG (Z. Ph. 21, 449; Z. ang. 1901, 1037), sowie SCHEURLEN und SPIRO (C. 97, 505), denen sich neuerdings auch MAILLARD (Bl. III, 21, 26; Z. Ph. 32, 162), CLARK (C. 99 b, 411; 1901 b, 435), BIAL (Z. Ph. 40, 513), KOSSOWICZ (C. 1903, 475), und SIGMUND (C. 1903, 94) anschliessen, scheint es nämlich fraglos, dass die erwähnten Wirkungen solche gewisser Ionen sind, und sich bei schwachen

oder stark verdünnten Säuren als annähernd proportional dem Dissociationszustande erweisen, während bei stärkeren Säuren auch die specifischen Eigenschaften des Anions in Betracht zu ziehen sind, und bei Salzen auch noch die der nicht dissociirten Antheile.

Von anorganischen Substanzen wirken vorzugsweise nachstehende gährungshemmend oder -hindernd: Die Oxyde und Hydroxyde, Sulfide und Hydrosulfide der Alkalien und Erdalkalien; so z. B. hindert KOH (1:5000) völlig, und 0,5 Proc. $NaOH$ tödtet die Zellen binnen 16 Stunden (BOKORNY, a. a. O.). Ammoniak und Ammoniumcarbonat (LOEW, Pf. 35, 516). Hydroxylamin (LOEW, a. a. O.; MARPMANN, Chz. 13, R. 121). Hydrazin, Hydrazide, und substituirte Hydrazine (LOEW, Pf. 35, 519; Chz. 22, 351). Natrium- und Ammonium-Azoimid, schon bei 0,0001 Proc. (LOEW, B. 24, 2950; SCHATTENFROH, C. 96b, 1125). Chlor, Jod, Brom, die beiden ersteren schon bei 1:10000 (BOKORNY). Die Halogenverbindungen und Cyanide der Alkalien, Erdalkalien und Schwermetalle; Sublimat z. B. hemmt schon bei 1:20000, besonders bei gleichzeitiger Anwesenheit von etwas Kochsalz oder Salzsäure, und tödtet bei 0,02 Proc. die Zellen in einem Tage (BOKORNY; CLARK, C. 1901b, 435). Die Alkalisalze der Kohlensäure, Kieselsäure, Chromsäure, Uebermangansäure, Arsenigsäure, Salpetersäure, aller Säuren des Schwefels, namentlich der schwefeligen Säure, sowie der unterchlorigen und der Chlorsäure (KOSEGARTEN, D. 332, 539; WILL, C. 94, 159); Kalium-Chlorat und -Jodat z. B. schädigen schon bei einer 1:100 übersteigenden Verdünnung, und Kaliumpermanganat hemmt bei 1:10000 schon völlig (BOKORNY). Die Sulfate der Schwermetalle; es hindern z. B. Eisensulfat und Mangansulfat bei 1:350, und Kupfersulfat bei 1:2000 völlig, und letzteres bei 1:20000 noch merklich, wie überhaupt gerade Kupfer- und Silber-Salze oft noch in unglaublich kleinen Mengen ihre Wirkungen ausüben (BOKORNY). Hydroperoxyd (BERT und REGNARD, C. r. 94, 1383). Ozon (VAN BROEK, A. 115, 78; SEIFERT, C. 99, 134); auf Ozon-Entwickelung beruht vermuthlich auch der hemmende Einfluss des Phosphors, sobald das Verhältniss 1:20000 überschreitet (BOKORNY). Borax, Borsäure, und deren Verbindungen, die sich namentlich als entwickelungshemmend, weniger als sterilisirend erweisen (JAENICKE, Chz. 15, R. 288). Die löslichen Salze der Flusssäure und Kieselflusssäure (THOMSON, N. 56, 132; BERENS, C. 89, 226; HAWELKE, C. 90b, 248; ARTHUS und HUBER, C. r. 115, 839); Fluornatrium

z. B., das das Wachsthum der Hefe noch nicht beeinträchtigt, wenn auf einen Theil von dieser zehn Theile einprocentiger Lösung kommen (Bokorny, C. 1903, 656), schädigt das Gährungsvermögen schon bei mehr als 0,005 Proc., Fluorammonium häufig bei 0,01, stets bei 0,02 Proc., besonders in Gegenwart freier Säure (Bokorny; Seifert, C. 98 b, 1276; 99, 134). Mineralische Säuren, z. B. Salzsäure und Schwefelsäure, in geringerem Grade auch Phosphorsäure (Hayduck, Ö. 11, 41); nach Bokorny z. B. hindert Schwefelsäure bei 1:5000 schon völlig, und 0,1 Proc. tödtet die Zellen binnen 16 Stunden. Unwirksam ist die, für alle Phanerogamen sehr giftige Amidosulfonsäure (Maeno, C. 97, 936), sehr schädlich aber, namentlich für die minder lebenskräftigen Hefenrassen, die schwefelige Säure (Linossier, C. 91, 929; Müller-Thurgau, C. 1900, 52; Bokorny), vor allem aber die salpetrige Säure, von der schon 0,058 Proc. gänzlich hindernd, und 0,0058 Proc. sehr störend eingreifen (Maercker und Neale, N. Z. 3, 213; Wroblewski, J. pr. II, 64, 1); Natriumnitrit wirkt bei 0,035 Proc. ebenfalls schon stark hemmend. In reiner Kohlensäure entwickelt sich die Hefe nicht fort (Lopriore, Chz. 20, R. 38), und auch schon grössere Mengen verlangsamen und erschweren nach Foth (Chz. 11, R. 71; 13, R. 127) und Ortloff (Chz. 25, R. 5) die Gährung, während Lindet (Chz. 13, 1062), Jodlbauer (Chz. 14, 791), und Holm (C. 98 b, 457) keinerlei Einfluss wahrzunehmen vermochten. Unschädlich sind auch 10 Proc. Salmiak, 1 Proc. Kaliumnitrit, 1 Proc. Kaliumarseniat (Loew, Pf. 35, 516), sowie grössere Mengen von Schwefel, Bleioxyd, Zinkoxyd und arseniger Säure (Quevenne, J. pr. I, 14, 463); nach Wehmer (Chz. 23, 164), Frank und Laquer (C. 1902 b, 660), sowie Buchner und Rapp (B. 32, 2086) heben noch 1 bis 2 Proc. Arsenite die Gährung nicht völlig auf, und tödten die Zellen nur ganz langsam. Arsenwasserstoff entsteht in arsenhaltigen Lösungen nicht (Emmerling, B. 29, 2728), während schwefelhaltige schon nach der Beobachtung von Leuchs (1819) zuweilen Schwefelwasserstoff und organische Schwefelverbindungen entwickeln.

Unter den organischen Stoffen sind zunächst die Alkohole zu nennen, deren toxische Wirkung nach Rabuteau und Regnard (Chz. 13, R. 223) sowie nach Linossier (Chz. 23, R. 253), mit der Zahl der Kohlenstoffatome zunimmt; in der Regel unterdrücken die Gährung: 2 Proc. Methyl-, 10 Proc. Aethyl-, 2,5 Proc. Butyl-, 1 Proc. Amyl-, 0,2 Proc. Caproyl-, und 0,1 Proc. Capryl-Alkohol, doch finden nach Jacquemin (a. a. O.) gerade in dieser

Hinsicht sehr weitgehende Anpassungen statt. BAUER fand (Ö. 11, 869), dass 2 bis 5 Proc. Aethyl- bezw. 0,5 Proc. Amyl-Alkohol das Hefenwachsthum schädigen, 10 Proc. bezw. 1 Proc. es hindern, und 15 bezw. 2 Proc. die Gährung einstellen; kräftige Bierhefe, z. B. die durch Gährungsenergie hervorragende sogen. Reinhefe II von BÜCHELER (eine Oberhefe), vermag aber noch bei 16 Proc., und Brennereihefe bei 18 Proc. Alkoholgehalt Gährung zu erregen (BARTH, C. 85, 446; BÜCHELER, Chz. 18, R. 79); die sogen. chinesische Hefe gedeiht bei 13 Proc. stets noch vorzüglich (CALMETTE, Chz. 16, R. 336), S. Ellipsoïdeus noch bei 20 Proc. (LIST, Chz. 13, 761), und die Sake-Hefe bewirkt bei 12 Proc. noch starke Gährung, und hört erst bei 24 Proc. zu wachsen auf (YABE, C. 96, 48). Für gewöhnliche Hefen schliesst jedoch nach HAYDUCK das Wachsthum meistens schon bei 5 Proc. Alkoholgehalt der Lösung ab, und beeinflusst die weitere Steigung bis etwa 12 Proc. nicht mehr unmittelbar (B. 32, 2772); die Gährwirkung schädigen erst 15 Proc., und hemmen 20 Proc. Alkohol, indem sie Niederschläge erzeugen (WROBLEWSKI, J. pr. II, 64, 1); das Leben der Zellen vernichten 10 Proc. selbst binnen 28 Tagen nicht, wohl aber 30 Proc. binnen 90 Tagen (BOKORNY, Chz. 25, 365). Glycerin erweist sich erst bei 20 Proc. als hindernd (WROBLEWSKI); Nitroglycerin ist bei 0,01 Proc. noch ganz unschädlich, und wird selbst bei 0,1 Proc. noch langsam als Nährstoff verbraucht (BOKORNY, Chz. 20, 1021). Säuren wirken bei kleinen Zusätzen, je nach ihrer Natur und der Rasse der Hefe, sowie je nach der Menge und Zusammensetzung der Nährlösung, in sehr verschiedenem Grade ein, und stören meistens zunächst das Hefenwachsthum, und erst weiterhin auch den Gährungsvorgang; dies ist z. B. der Fall bei der Weinsäure, Oxalsäure und deren Alkalisalzen, und in geringem Maasse auch bei der Glyoxylsäure, Brenztraubensäure, und Glykolsäure (DUMAS, a. a. O.; LOEW, C. 91b, 879; HANSEN, C. 93, 330; BÖTTINGER, Chz. 23, 312); durch 0,01 Proc. Oxalsäure werden die Hefenzellen in vier Tagen, durch 0,5 Proc. in einem Tage getödtet (BOKORNY, a. a. O.). Milchsäure erweist sich in einigen Fällen erst bei 1,5 Proc. störend, und bei 2,5 Proc. hindernd (HAYDUCK, C. 86, 727; Ö. 11, 141), in anderen aber schon bei 0,063 bezw. 0,125 Proc. (MEISSNER, C. 98, 1202). Von den freien Fettsäuren vermögen nach MAERCKER und NEALE (N. Z. 3, 213), LOEW (N. Z. 16, 247) und DUCLAUX (C. 92b, 924) schon äusserst geringe Mengen, z. B. 0,1 bis 0,2 Proc. Ameisensäure, 0,5 Proc. Essigsäure, 0,152 Proc. Propionsäure, 0,05 Proc. Butter-

säure, und 0,10 Proc. Valeriansäure die Gährung bereits merklich zu stören, während 0,3 Proc., bezw. 1 Proc., 0,3 Proc., 0,1 Proc., 0,15 Proc. dieser Säuren, sowie 0,06 Proc. Capronsäure, sie völlig verhindern. Nach neueren Versuchen lassen sich diese Angaben aber nicht ohne Weiteres verallgemeinern, wie schon die Thatsache zeigt, dass zur Säuerung eingemaischten Hefengutes Milchsäure angewandt wird, die bis 30 Proc. Buttersäure enthält, die bei dieser Concentration das Wachsthum der gährungsstörenden Spaltpilze bereits verhindert, das der Hefe aber nicht beeinträchtigt (LANGE, Chz. 26, 200; 27, 358). Während z. B. MEISSNER (a. a. O.) bei einigen Hefen schon Zusätze von 0,063 bis 0,250 Proc. Essigsäure hemmend, und solche von 0,250 bis 0,375 Proc. hindernd befand, erregten nach LAFAR (L. J. 24, 445) von 15 Rassen Weinhefen bei 0,78 Proc. Zusatz noch alle, bei 0,88 Proc. noch 14, und bei 1 Proc. immer noch 3 lebhafte Gährung, und getödtet werden die Hefenzellen erst bei 5 Proc. Zusatz (BOKORNY). Aehnlich verhalten sich nach THOL (Chz. 25, 42) Propionsäure und Buttersäure, und auch nach BOKORNY (C. 97, 327) werden Hefenwachsthum und Gährung durch 0,01 bis 0,20 Proc. Buttersäure, Isobuttersäure, Valeriansäure und Isovaleriansäure nicht oder kaum gehindert, falls nur genügende Mengen passender Nährlösung zugegen sind. Welche Rolle letztere spielt, ergiebt sich deutlich aus Versuchen WEHMER's (Chz. 25, 42), der je 1 g frischer Presshefe einmal mit 100 ccm Glykoselösung, und sodann mit 100 ccm Brennereimaische zusammen zur Anwendung brachte; 0,25 Proc. Buttersäure hoben Hefenwachsthum und Gährung in der ersten Lösung vollständig auf, während in der zweiten 0,25 Proc. das Wachsthum erheblich und die Gährung etwas behinderten, 0,50 Proc. in erhöhtem Grade wirkten, aber selbst ein Procent die Gährung nicht ganz zum Stillstande brachte. Zu bemerken ist hierbei noch, dass sich die Buttersäure-Bacillen häufig viel schädlicher erweisen als diese Säure selbst, indem sie das Hefenwachsthum in besonders hohem Grade beeinträchtigen (HERZFELD, Z. 40, 675; HEINZELMANN, Z. 40, 675 und 44, 321; LEFÈVRE, Bl. Ass. 10, 355; HAYDUCK, B. 32, 2772), so dass unter Umständen Lösungen, die relativ grosse Mengen Säure, aber keine schädlichen Bacillen enthalten, leicht vergähren, schwach saure aber, in denen viele Bacillen vorhanden sind, nur sehr langsam und unvollständig. Nach ALLIOT passen sich übrigens Hefen, und sogar die empfindlichen Weinhefen, in ganz besonderem Grade sowohl der Buttersäure und anderen flüchtigen

Säuren an, als auch den Buttersäure-Bacterien und analogen Mikroben (C. r. 135, 45 und 136, 510; Bl. Ass. 20, 162). Als stark gährungshemmend bewähren sich die Salicylsäure und Kresotinsäure (KOLBE und MEYER, J. pr. II, 9, 133), die Gerbsäure (SEIFERT, C. 99, 134; ROSENSTIEHL, C. r. 134, 119), die Oxyphenolsulfosäuren (SERVANT, C. r. 100, 1544), die Oxynaphtolsäure (HEYDEN, C. 87, 1463), und die Pyridincarbonsäuren (BÖTTINGER, B. 14, 67); schwächer wirken Benzoësäure und p-Nitrozimmtsäure, noch schwächer m- und p-Oxybenzoësäure und o-Nitrozimmtsäure (WEHMER, Chz. 21, 73; BOKORNY, Chz. 20, R. 277). In mittlerer Linie stehen: Phenol, Thymol, die Kresole und Carvole, die Xylenole, Resorcin und Pyrogallol (REVERDIN, C. 83, 312; BOKORNY, C. 97, 533), die höheren Phenole (YABE, C. 94b, 1048), die Naphtole (MAXIMOVIC, C. r. 106, 366 und 1441), die Brom- und Nitro-Toluole (BOKORNY, Chz. 20, R. 277), und das Trinitrophenol nebst seinen Salzen (BOKORNY, Chz. 20, 963); durch 0,1 Proc. Phenol werden die Hefenzellen in einem Tage, durch 0,1 Proc. Thymol binnen 16 Stunden getödtet (BOKORNY). Terpentinöl bewirkt dies in gleicher Zeit bereits bei 0,001 Proc., und wurde daher schon von DUBRUNFAUT zur Präservirung verdünnter Zuckerlösungen empfohlen, während OSTWALD zu diesem Zwecke Campher oder Petroleum vorzugsweise geeignet befand (J. pr. II, 32, 307), SALKOWSKI und MIEHL aber Chloroformwasser (C. 88, 718 und 802), und MARX Chinosol, d. i. oxychinolin-sulfosaures Kalium (D. Z. 28, 1499). Dass Chloroform schon in geringen Mengen die Gährung hindert, hatten bereits DUMAS und MÜNTZ festgestellt (C. r. 80, 1212); Benzol und Toluol, Schwefelkohlenstoff nach ZÖLLER (B. 9, 707 und 1080) und CKIANDI (C. r. 99, 509), Senföl, und die meisten ätherischen Oele verhalten sich ähnlich, während Aether selbst bei 6 Proc. die Lebensfähigkeit der Hefe nicht beeinträchtigt (PAUMÈS, C. 84, 140). Formaldehyd steht zwar nicht, wie POTTEVIN (Chz. 19, R. 29) annahm, bezüglich Raschheit und Intensität der Wirkung auf einer Stufe mit Sublimat (BOKORNY, Z. ang. 1897, 367), wirkt aber, je nach der Grösse der Hefenaussaat, schon bei 1 bis 5:20000 hemmend, und bei 3 bis 10:20000 hindernd (SEIFERT, C. 99, 134; TRILLAT, Bl. Ass. 13, 154; WOUSSEN, Bl. Ass. 13, 157); die Hefenzellen werden durch 0,1 Proc. Formaldehyd binnen 16 Stunden, durch 5 Proc. binnen 30 Minuten getödtet (BOKORNY). Andere fette und aromatische Aldehyde schädigen die Gährung ebenfalls, Nitrobenzaldehyd aber noch bei 1:1000 nicht allzusehr (BOKORNY, Chz. 20,

R. 277); unschädlich ist nach WINDISCH und WILL (Chz. 26, R. 44) Furol, das die Hefe sogar als Nährstoff zu benutzen vermag. Nitranilin wird bei 0,1 Proc. ebenfalls von der Hefe assimilirt (BOKORNY, Z. ang. 1897, 339), während Anilin- und o-Toluidin-Sulfat bei 1:1000, Chinin-Acetat bei über 1:1000, und Strychnin-Nitrat bei über 1:5000 die Gährung völlig unterdrücken. Strychnin, Chinin und Morphin in freiem Zustande sind bei 5 Proc. noch unwirksam (SCHWANN, P. 117, 184; CHARPENTIER, B. 20, R. 298; MARCACCI, C. 87, 1550), ebenso Chinolin (DONATH, B. 14, 1771; LOEW, Pf. 35, 516); schon in geringen Mengen hindern dagegen Semicarbazid und Amidoguanidin (LOEW, Chz. 22, 351). Ohne Einfluss ist nach MITSCHERLICH Brechweinstein und Blausäure bis zu 0,12 Proc., während sich grössere Mengen, sowie Cyan und lösliche Cyanide als ausserordentlich schädigend erweisen (CLARK, C. 99b, 411); das Nämliche gilt nach LOEW (Biol. 37, 222) für das Dijodacetylen bei 1:5000.

Mischungen antiseptischer Stoffe erweisen sich häufig weit wirksamer als die einzelnen Bestandtheile selbst; ein Gemenge von Salicylsäure und Phenol ist z. B. letzterem allein weit überlegen, und ein Zusatz organischer Säure steigert seine Eigenschaften abermals (CHRISTMAS, C. 93, 541).

Sehr bemerkenswerth ist die von SCHULZ (Pf. 47, 517) entdeckte, und von BIERNACKI (Pf. 49, 112) weiter erforschte Thatsache, dass alle Antiseptika in sehr geringen Mengen, und unter gewissen Bedingungen, die Lebensthätigkeit der Hefe für einige Zeit erhöhen, und die Gährung beschleunigen und verstärken; je grösser die vorhandene Hefenmenge ist, desto (relativ) höher kann die Concentration gewählt werden, und zwar scheinen organische Stoffe den anorganischen, und diese wieder den Verbindungen beider, an Wirksamkeit nachzustehen. SCHULZ gab als wirksamste Concentration an: für Sublimat 1:500000 bis 700000, für Jod 1:600000, für Brom 1:300000, für Jodkalium 1:100000, für arsenige Säure 1:40000, für Chromsäure 1:20000, für Ameisensäure 1:10000, für Salicylsäure 1:4000; nach BIERNACKI tritt, unter den von ihm eingehaltenen Versuchsbedingungen, die grösste Beschleunigung bei nachstehenden Verdünnungen ein, wobei die eingeklammerten Zahlen die schwächsten Concentrationen der nämlichen Stoffe bedeuten, die die Gährung aufheben: Kupfersulfat 1:600000 (1:4000), Sublimat 1:300000 (1:20000), Kaliumpermanganat 1:100000 (1:10000), Chinin 1:80000 (1:400), Brom 1:50000 (1:4000), Thymol 1:20000 (1:3000), Benzoësäure

1:10000 (1:2000), Schwefelsäure 1:10000 (1:100), Borsäure 1:8000 (1:25), Salicylsäure 1:6000 (1:1000), Pyrogallol 1:4000 (1:50), Resorcin 1:2000 (1:100), Phenol 1:2000 (1:200), Chloral 1:1000 (1:25). Für Ozon giebt Tolomei (B. 27, R. 89) 1:2000 (1:200) an. In analoger Weise üben auch kleine Dosen anderer Substanzen solche, nach Richards (Chz. 21, R. 189) rein chemische Reizwirkungen aus, z. B. Calciumsulfit (Chiaromonte C. 93, 371), verschiedene Kupfersalze (Krüger, C. 95 b, 696), Chlornatrium (Bial, C. 96 b, 1039), Natriumnitrit (Wroblewski, J. pr. II, 64, 1), Essigsäure (Meissner, C. 98, 1202), Milchsäure, Schwefelsäure (Hayduck, a. a. O.), Flusssäure, Fluorkalium und Fluorammonium, letztere namentlich in Gegenwart von Phosphaten (Effront, Bl. III, 5, 731; und 6, 786), Fluornatrium, und Fluoraluminium (Cluss und Feber, Chz. 22, R. 48). Die Anwendung dieser Stoffe im Bereiche der Gährungsgewerbe ist jedoch vorwiegend nicht dieser Erkenntnis, sondern in erster Linie dem Umstande zuzuschreiben, dass sie, in Anwesenheit genügender Nährstoffmengen, unter denen namentlich die Phosphorsäure nicht fehlen darf, die Entwickelung mancher Spaltpilze verhindern, so dass die Hefe ungestörter functioniren kann, und ein reineres Gährungsproduct entsteht (Effront, Bl. III, 5, 476 und 731; 6, 786; Märcker, C. 90 b, 498); eine völlige Unterdrückung aller fremden Fermente, oder gar eine solche der schädlichen Hefenarten, finden jedoch nicht statt (Jörgensen und Holm, Chz. 17, 393; Cluss, C. 93 b, 1009). Nach Effront (C. r. 117, 559) gelingt es aber, durch allmähliche Gewöhnung der Hefenrassen an die Vegetation in fluorammoniumhaltigen Lösungen, deren ursprüngliches Vergährungsvermögen zu verzehnfachen, was gleichfalls als wichtiger Vortheil anzusehen ist. Sorel fand dies noch für Culturen in Flüssigkeiten bestätigt, die 300 und mehr Milligramm Fluorammonium im Liter enthielten (C. r. 118, 253; S. ind. 43, 231). Solche Hefen produciren auch quantitativ mehr Alkohol, und liefern nur wenig Nebenproducte (Effront, C. r. 118, 1420; Mon. IV, 8, 743); die Vortheile der Hefenreincultur können aber durch derartige Verfahren immerhin nur ergänzt, nicht ersetzt werden (Cluss, Chz. 18, R. 241).

Der elektrische Strom hat auf die Gährung keinen Einfluss, so lange er der Hefe keinen Schaden bringt (Schiel, B. 12, 508; Béchamp, C. r. 88, 430); Ströme von geringer Spannung und Intensität sollen sogar unter Umständen die Gährung fördern (Moller, Ö. 23, 571), und zwar auch auf indirectem Wege, indem

sie z. B. gleichzeitig vorhandene schädliche Säuren zersetzen. — Durch intensive Belichtung, z. B. im vollen Sonnenlichte, werden die Hefenzellen, auch bei Abhaltung der Wärmestrahlung, meistens schon binnen wenigen Stunden zerstört (LOBMANN, Bl. Ass. 15, 424). — Als sehr nachtheilig erweisen sich, besonders für nicht kräftige und schlecht ernährte Hefe, daher ganz besonders für solche, die in reiner Zuckerlösung (nicht in Bierwürze oder dergl.) vegetirt, anhaltende und intensive Schüttelbewegungen (BUCHNER und RAPP, Biol. 37, 82).

Während des Stattfindens der Gährung wird eine bedeutende Menge Wärme frei, theils in Folge der chemischen Umsetzung, theils in Folge der Auflösung des Alkohols und der Kohlensäure im Wasser; zwecks Überwindung des Luftdruckes seitens der entweichenden Kohlensäure, und durch den Lebensprocess des Gährungserregers wird sie zwar zum Theile wieder gebunden, jedoch kann immerhin, je nach der Concentration und den äusseren Umständen, die Temperatur der gährenden Lösung um 4 bis 6, 12 bis 15, ja um 21° steigen (DUBRUNFAUT, C. r. 1856, 945; BREFELD, L. J. 5, 300; FITTZ, B. 6, 48). Aus DUBRUNFAUT's Angaben berechnete NAEGELI, dass bei der Vergährung von 1 kg Glykose + 139,2 Cal. frei würden; RECHENBERG (J. pr. II, 22, 1) fand für 1 kg Glykosehydrat + 298 Cal., für 1 kg Anhydrid + 372 Cal. und, wenn man alles gelöst annimmt, + 411 Cal., — jedoch sind seine Werthe sämmtlich unzuverlässig. Für 1 Mol. Glykosehydrat fand er + 59 Cal., für 1 Mol. Anhydrid + 67 Cal., oder, wenn man gelöst annimmt, + 74 Cal., während BERTHELOT für 1 Mol. anfangs + 50 Cal., später + 71 Cal. angab (C. r. 59, 901). Neueren Ermittelungen zufolge ergiebt die Reaction $C_6H_{12}O_6 = 2\,CO_2 + 2\,C_2H_6O$, nach BERTHELOT + 29 Cal., nach STOHMANN (J. pr. II, 36, 131) + 12,7 Cal.; OSTWALD berechnet + 42,9 Cal., welche Zahl sich auf + 57,5 Cal. erhöht, wenn man von ihr die Lösungswärme der Glykose abzieht, jene des Alkohols und der Kohlensäure aber zufügt. BOUFFARD leitete aus seinen Versuchen, die er aber nicht mittelst reiner Glykoselösung, sondern mittelst Most anstellte, die Zahl + 23,5 Cal. ab (C. r. 121, 357), und erklärte die Zahlen BERTHELOT's für zu hoch; dieser Forscher sah sich daher veranlasst, sie nochmals auf das Sorgsamste zu bestimmen, und fand für die Reaction $C_6H_{12}O_6 = 2\,C_2H_6O$ (gelöst) $+ 2\,CO_2$ (gasförmig) nunmehr + 33 Cal. Die Quelle der Wärmeentwickelung bei der eigentlichen chemischen Umsetzung ist nach BERTHELOT (C. r.

104, 1571) leicht erkennbar, wenn man überlegt, dass die Bildungswärme der Glykose aus C_6 (Diamant) + H_{12} + O_6 etwas über + 300 Cal. beträgt, die aus C_6 + 6 H_2O (flüssiges Wasser) jedoch — 113,2 Cal.

Die Thatsache, dass der Vergährung des Rohrzuckers (s. diesen) seine Inversion durch ein in der Hefe enthaltenes und unschwer aus ihr abzuscheidendes Enzym, das Invertin, vorausgeht, führte schon frühzeitig zu dem Analogieschlusse, auch die Gährung selbst werde durch ein ähnliches Enzym verursacht. TRAUBE (1858), BERTHELOT (1860), Cl. BERNARD (1860), SCHÖNBEIN (1866), und HOPPE-SEYLER (1867) äusserten derartige Ansichten, doch gelang es weder ihnen noch ihren späteren Nachfolgern, wie LÜDERSDORFF (P. 67, 408), BÉCHAMP (C. r. 88, 866), und REY-PAILHADE (C. r. 118, 301), wirklich ein Enzym nachzuweisen. WIESNER fand 1869, dass (unter genügender Sterilisirung?) durch sorgfältiges Trocknen und fünf- bis sechsstündiges Erhitzen auf 100° gewonnene „Dauerhefe“ zwar die Fähigkeit des Wachsthumes und der Sprossung verloren habe, aber selbst nach Monaten noch Gährung zu erregen vermöge (W. 59, 500); ebenso zeigte MANASSEIN 1871, dass völlig abgetödtete Hefe doch noch wahre Gährung hervorzurufen im Stande sei (B. 30, 3061); endlich bemerkte REY-PAILHADE (a. a. O.), dass auch schon unter gewissen Umständen hergestellte Hefen-Auszüge geeignet seien, schwache Gährung einzuleiten. Die Wahrscheinlichkeit, dass bei diesen Wirkungen ein Enzym im Spiele sei, kam abermals zur Sprache, und konnte u. a. durch eine Angabe SCHUNCK's gestützt werden, der 1853 allein durch ein im Krapp enthaltenes „Ferment“, das „Erythrozym“, Zucker in regelrechte alkoholische Gährung versetzt zu haben glaubte (B. 31, 309); aber die Isolirung des fraglichen Enzymes wurde nicht versucht, oder gelang doch nicht. Das Verdienst, an Stelle blosser Vermuthungen Beweise gesetzt, und das bis dahin hypothetische Enzym der Hefe, die Zymase, dargestellt und abgeschieden zu haben, gebührt BUCHNER; die umfangreichen Versuche, die er und seine Mitarbeiter RAPP und ALBERT ausführten (B. 30, 117, 1110, 2668; 31, 209, 568, 1084, 1090, 1531; 32, 127, 2086; Chz. 23, 855; B. 33, 266, 971, 3307; 34, 1523), stellten nicht nur die einschlägigen Thatsachen endgültig fest, sondern widerlegten allmählich auch alle Einwände der anfangs zahlreichen Zweifler, wie BEYERINCK (C. 97 b., 869), STAVENHAGEN (B. 30, 2422), WILL und DELBRÜCK (C. 98, 70), NEUMEISTER (B. 30, 2963), ABELES (B. 31, 2261), WEHMER (Chz.

23, 165), LINTNER (Chz. 23, 851), MACFADYEN und MORRIS (B. 33, 2764), u. s. f., die übrigens nicht selten Anlass zur Bereicherung und Erweiterung der ersten experimentellen Unterlagen boten (BUCHNER, B. 30, 2963; 32, 127; 33, 3307 und 3311; C. 1901, 1110. AHRENS, Z. ang. 1900, 483).

Zur Darstellung der Zymase benutzte BUCHNER ein Verfahren, das sich schon in früheren Fällen bei der Gewinnung gewisser Enzyme, namentlich der nicht diffusionsfähigen, von HAHN (Biol. 40, 172) „Endoenzyme" genannten, bewährt, und u. a. auch WORTMANN dazu gedient hatte, Diastasen aus Laubblättern zu isoliren, die diese im ursprünglichen Zustande auf keine Weise abgeben; verreibt man nämlich bei 50 Atm. entwässerte Hefe mit feinstem Quarzsande und Kieselguhr bis zur völligen Zerstörung der Zellwände, nutscht den Brei ab, oder (besser!) presst den Teig erst für sich, dann (nach Erfordern mit Wasser befeuchtet) unter starkem Drucke (bis 500 Atm.) aus, und filtrirt den Saft durch ein gewöhnliches Faltenfilter, so erhält man eine gelbliche opalisirende Flüssigkeit, der die Eigenschaft zukommt, Lösungen verschiedener Zuckerarten in alkoholische Gährung zu versetzen (B. 30, 117 und 2670; 32, 2086; ALBERT, B. 33, 3375). Meistens scheinen die Hefen nur einen kleinen Vorrath an fertiger Zymase zu besitzen, die sich oft grösstentheils erst in dem vor dem Pressen zugesetzten Wasser auflöst (nach Abspaltung aus einer Vorstufe, einem sogenannten Zymogen?), weshalb denn auch bei fractionirtem Abpressen der zuletzt gewonnene Saft der wirksamere ist; stets geht aber im Ganzen nur ein verhältnismässig geringer Theil in Lösung über, nach ALBERT (a. a. O.) nicht mehr als 20 Proc. Die Höhe des Zymase-Gehaltes ist bei gegebener Temperatur abhängig von der Natur und Lebenskraft der Hefe, von der Intensität ihrer Vermehrung und deren Begrenzung durch Luftabschluss, Antiseptica, und Anhäufung von Umsatzstoffen, von der Menge des ihr dargebotenen Zuckers, von ihrer Reactionsfähigkeit auf gewisse Reizwirkungen (z. B. durch kleine Mengen Buttersäure), von ihrem Ernährungszustande, und von ihrem Eiweissgehalte (DELBRÜCK, B. 31, 1913; Chz. 23, 177; Z. ang. 1902, 693); sie kann daher durch Anpassung, z. B. durch Darbietung geeigneter (besonders stickstoffhaltiger) Nährstoffe erheblich, — jedoch nach BUCHNER (B. 32, 2372) nicht etwa proportional —, gesteigert werden (LANGE, C. 98 b, 548; KUSSEROW, B. 31, 1917; ALBERT, B. 32, 2372), und ist im Allgemeinen am höchsten, wenn die

Hefe unter reichlicher Nahrungszufuhr kräftig wächst, also (abgesehen von der Gährung) synthetisch rege thätig ist (Delbrück, Chz. 25, 857). Indessen verbürgt nach Delbrück (Chz. 26, 1012) ein hoher Gehalt an Zymase allein keineswegs auch unbedingt einen hohen Vergährungsgrad, denn er kann unter Umständen Hand in Hand mit anderen, nicht vortheilhaften Eigenschaften der Hefe gehen; auch enthält diese nicht etwa zur Zeit intensivster Gährthätigkeit auch das Maximum an Zymase, denn letztere wird, vermuthlich im Verlaufe des Gährprocesses selbst, immer wieder zerstört, und daher nicht angehäuft, obwohl die Hefe die Fähigkeit besitzt, unter anderen geeigneten Verhältnissen (s. unten) rasch grosse Mengen Zymase zu erzeugen und festzuhalten (Buchner und Spitta, B. 35, 1703). Die Secretion der Zymase regulirt sich während der Gährung offenbar gemäss ihres Charakters als „Kraft- und Kampf-Enzym“, d. h. sie hat die Aufgabe, einerseits der Hefe die bei der Spaltung der Glykose freiwerdende Energie zuzuführen, und andererseits durch die Spaltungsproducte, Kohlensäure und Alkohol, die Entwickelung hefen-schädigender Mikroben und Organismen zu unterdrücken (Lange, Chz. 26, 200; Delbrück, Z. ang. 1902, 693). Beim Aufbewahren der Hefe unter Wasser, oder in abgepresstem Zustande, nimmt der Zymasegehalt in der Regel bald ab, wobei jedoch die Lagerungs- und Temperaturverhältnisse von grossem Einflusse sind (Delbrück, a. a. O.; Lange, Chz. 25, 196), und es kann daher vorkommen, dass käufliche Presshefe, und Hefen in gewissen Lebensperioden, oder von besonderen Züchtungsverfahren herrührende, nicht oder kaum wirksamen Presssaft liefern (Buchner B. 30, 1110; 31, 568). Die Deutung, dass die conservirende, und nach Buchner und Spitta (a. a. O.) den Zymasegehalt armer Hefen binnen weniger Stunden um 35 bis 62 Proc. steigernde Wirkung tiefer Temperaturen, wie sie z. B. Windisch auch an Unterhefen beobachtete, einer Verlangsamung der Bildung schädlicher Säuren zuzuschreiben sei, ist jedoch nicht zutreffend; in erster Linie beruht jene vielmehr darauf, dass die Thätigkeit der proteolytischen, peptischen und tryptischen Enzyme der Hefe herabgesetzt wird, die bei höheren Wärmegraden das Uebergewicht erlangen und die Zymase zerstören (Buchner, B. 30, 2669; Hahn, B. 31, 200; Geret und Hahn, B. 31, 202 und 2335; Albert, C. 1901 b, 1210; Delbrück, a. a. O.); hieraus erklärt es sich auch, dass die Gährkraft der Zymase nach Harden (B. 36, 715) um 60 bis 80 Proc. gesteigert werden kann, wenn

man der Lösung Blutserum zusetzt, das specifisch schädigend auf proteolytische und ähnliche Enzyme wirkt. Die Gegenwart solcher Enzyme bedingt auch die geringe Haltbarkeit des Presssaftes, der bei gewöhnlicher Temperatur schon binnen 24, und im Eisschranke oder in einer Kältemischung binnen 48 Stunden unwirksam wird, während starker Zuckerzusatz (1 Vol. 75 procentiger Lösung) ihn 7 bis 14 Tage lang ziemlich unverändert erhält (BUCHNER, B. 30, 117, 1110, und 2668).

Im Presssafte ist die Zymase nach BUCHNER und nach ALBERT (Z. ang. 1900, 989) wirklich gelöst, nach AHRENS (Z. ang. 1900, 483) und nach WROBLEWSKI (J. pr. II, 61, 1) in Form einer Pseudolösung vorhanden, also nach Art der Pflanzenschleime und Colloide gequollen, wofür es spreche, dass sie durch die Hefen-Zellmembran und durch Pergamentpapier nicht diffundire, und durch BERKEFELD- oder CHAMBERLAND-Filter nur sehr schwierig, und unter namhaften Verlusten an Gährwirkung filtrire (BUCHNER, B. 31, 209; WROBLEWSKI a. a. O.); durch wiederholtes mehrstündiges Einstellen des Saftes in eine Kältemischung, und Abgiessen der bei langsamem Aufthauen zuerst abgeschiedenen klaren Lösung, lässt sich die restliche Flüssigkeit leicht bis 18 oder 19° Brix concentriren (AHRENS a. a. O.), und auch durch Gefrierenlassen des gesammten Saftes in hohen Cylindern und vorsichtiges Wiederaufthauen erhält man eine sehr concentrirte, Zymase-reiche, rothbraun gefärbte Bodenschicht (MEISENHEIMER, H. 37, 518). Versetzt man den Presssaft mit Alkohol, Aether, oder Aceton, so wird die Zymase aus ihm gefällt. Man kann z. B. den Saft unter Umrühren in 12 Vol. einer aus $^2/_3$ absolutem Alkohol und $^1/_3$ Aether bestehenden Mischung einfliessen lassen, wäscht den sofort abgesaugten Niederschlag mit Alkohol und Aether, und trocknet ihn möglichst rasch im Vacuum über Schwefelsäure; er bildet dann eine weisse Masse, die zwar alle Zymase enthält, aber doch nur zum kleinsten Theile aus ihr besteht, und mit vier oder fünf Theilen Quarzpulver zerrieben und in Wasser suspendirt eine Lösung giebt, die unmittelbar, oder nach Zusatz von Glycerin (das lösend und conservirend wirkt) filtrirt, die volle ursprüngliche Gährkraft des Presssaftes zeigt (BUCHNER und ALBERT, B. 33, 266 und 971); nach ALBERT (Z. ang. 1900, 989) kann man auch 100 ccm des letzteren in 60 bis 70 ccm Alkohol giessen und das Filtrat in Alkohol-Aether eintröpfeln, wobei die Zymase als weisses, lockeres, geruchloses Pulver ausfällt, das sich (sofort abfiltrirt!) in Wasser oder Glycerin klar löst, und in frisch

dargestellter Lösung die nämliche Gährkraft bewährt, wie der Presssaft selbst. Ein besonders kräftiges und wirksames Präparat erhält man durch Einrühren des Presssaftes in eine grosse Menge (zehn Theile) Aceton, das die proteolytischen Enzyme in hohem Maasse schädigt, die Zymase aber bei kurzer Einwirkung nur unbedeutend (MEISENHEIMER, H. 37, 518). Da sich aber, wie bereits erwähnt, im Presssafte stets nur ein Bruchtheil des Zymasegehaltes der Hefe vorfindet, so empfiehlt es sich, falls man Werth auf eine hohe Ausbeute an reichem und kräftigem Präparate legt, von der Hefe selbst auszugehen (ALBERT, B. 33, 3775): man tödtet die entwässerte Hefe durch Einlegen in Alkohol-Aether, wobei sie unter starkem Einschrumpfen in ein gelbweisses Pulver übergeht, das in Substanz, oder in klarer, wässeriger Lösung, die man durch Filtriren mit etwas Kieselguhr darstellt, sofort lebhafte Gährung erregt. Noch vortheilhafter als mittelst Alkohol und Aether lässt sich derartige sog. Dauerhefe mittelst Aceton und Aether herstellen, wofür ALBERT, BUCHNER und RAPP genaue Vorschriften gaben (B. 35, 2378); sie bildet ein weisses, staubtrockenes Pulver, ist bei gewöhnlicher Temperatur ein halbes Jahr und länger unzersetzt haltbar, und zeigt nicht nur gegenüber dem Presssafte aus einer entsprechenden Menge Hefe, sondern auch gegenüber dem mit Alkohol-Aether gewonnenen Präparate, ein vielfach stärkeres und rascher einsetzendes Gährvermögen, so dass sie unter sonst gleichen Umständen ein bestimmtes Volum Kohlensäure in etwa dreimal kürzerer Zeit entwickelt als letzteres.

Bei der Einwirkung des Presssaftes oder der gefällten Zymase auf eine Lösung von Traubenzucker wird dieser, am besten bei 16 Proc., aber auch bei höherer Concentration (16 bis 28 Proc.), fast momentan in Gährung versetzt, und unter Wärmeentwickelung vollständig vergohren (BUCHNER und RAPP, B. 31, 568, 1084 und 1090; ALBERT, B. 33, 3775 und Z. ang. 1900, 989); Alkohol und Kohlensäure entstehen im nämlichen Verhältnisse wie bei der Gährung durch Hefenzellen (BUCHNER und RAPP, B. 30, 2668), auch scheinen Glycerin und Bernsteinsäure vorhanden zu sein(?), allerdings nur in den geringsten bisher beobachteten Mengen von 0,5 bezw. 0,3 Proc. (BUCHNER und RAPP, B. 34, 1523). Flüchtige Säuren entstehen nach MEISENHEIMER (a. a. O.) nur in minimalen Mengen (0,2 bis 0,5 Proc.), dagegen werden fast immer 2 bis 2,5 Proc. der Glykose in Milchsäure übergeführt, die bei der Hefengährung niemals gebildet wird; vielleicht ist dies durch Gegen-

wart eines besonderen zweiten Enzymes bedingt (s. unten). Das Temperatur-Optimum liegt für Presssaft nach BUCHNER bei 22, nach WROBLEWSKI bei 30°, nach ALBERT für gefällte Zymase bei 38 bis 40°; die Gährwirkung wächst im Ganzen mit steigender Temperatur, doch beginnt bei 40° nach WROBLEWSKI, bei 40 bis 50° nach BUCHNER, bereits Coagulation der Zymaselösung, die sie rasch unwirksam macht.

Da BUCHNER's Angaben anfangs von vielen, und später immer noch von vereinzelten Seiten entgegengehalten wurde, dass das Gährungsvermögen des Presssaftes entweder von einem Gehalte an Bacterien herrühre, oder von einem solchen an Resten lebenden Hefen-Protoplasmas, sog. „Protoplasma-Splittern", so seien nachstehend die wichtigsten Beweise angeführt, aus denen sich die Widerlegung des zweiten Einwandes ergiebt (der erste bedarf einer solchen nicht mehr): 1. Das Gährvermögen zeigt sich vom Leben des Hefenprotoplasmas gänzlich unabhängig, indem durch sechsstündiges Trocknen bei 100° völlig getödtete, nicht mehr wachsthums- und vermehrungs-fähige Hefe doch noch wirksame Zymase enthält, und sie an Lösungsmittel, z. B. an Glycerinwasser abgiebt (BUCHNER, Chz. 23, 855 und B. 33, 3307; ALBERT, Chz. 24, 860). 2. Verdampft man den Presssaft im Vacuum bei 30 bis 35° rasch zur Trockne, oder concentrirt ihn im Vacuum bei 20 bis 25° zum Syrupe, und trocknet diesen auf Glasplatten im Vacuum bei 35°, oder an der Luft bei 22 bis 35° möglichst rasch ein, so erhält man eine Eiweiss-ähnliche Masse, bezw. ein gelbliches Pulver, die sich leicht und fast ohne Rückstände in Wasser lösen, und die nämliche Gährkraft zeigen wie der Presssaft selbst; diese bleibt auch unverändert, wenn man das sehr sorgfältig bereitete Trockengut fünf Monate in luftleeren Glasröhren, oder zwölf Monate über Schwefelsäure aufbewahrt, und es acht Stunden auf 85° oder sechs Stunden auf 97° erhitzt (BUCHNER, B. 30, 1110 und 2668; 31, 1531; 32, 127; 34, 1523). 3. Die mittelst Alkohol, Alkohol-Aether, oder Aceton frisch gefällte Zymase besitzt, alsbald in Wasser gelöst, die nämliche Wirksamkeit wie der Presssaft, und behält sie, im Vacuum getrocknet, acht bis neun Monate lang bei (BUCHNER und RAPP, B. 30, 2668; Chz. 23, 855). 4. Zucker und Glycerin in Lösungen von 40 bis 50 Proc., die Hefenzellen durch Plasmolyse rasch tödten, behindern die Thätigkeit der Zymase nicht im Geringsten (BUCHNER und RAPP a. a. O.; WILL, C. 98b, 439). 5. Die Reactionsgeschwindigkeit bei der Einwirkung von Zymase auf Gly-

kose folgt nach HERZOG (H. 37, 149), wie die vieler anderer Enzyme, ungefähr dem einfachen Gesetze WILHELMY's (s. bei Rohrzucker), und auch der Einfluss der Temperatur entspricht annähernd der Formel von VAN 'T HOFF und ARRHENIUS (Z. Ph. 4, 226). Das Nämliche gilt nach HERZOG (H. 37, 396) auch für den Verlauf der Gährung durch Hefe selbst, während nach ABERSON (R. 22, 78) für diesen eher die Gesetze HENRI's zutreffen (s. bei Rohrzucker), und namentlich ein verzögernder Einfluss von Glykose, Alkohol, und Kohlensäure deutlich bemerkbar wird (auch bei gleich anfänglichem Zusatze). 6. Zymase verhält sich gegen anorganische und organische Zusätze der verschiedensten Art meist ganz anders als lebende Hefe; man kann daher durch viele von jenen das Leben der Hefe rasch und vollständig vernichten, während das Gährungsvermögen unverändert erhalten bleibt (BUCHNER a. a. O.; BOKORNY, Chz. 24, 1113 und 1137; 25, 365).

Von anorganischen Stoffen wirken schädigend oder hindernd: Alkalien bei mehr als 0,1 Proc. (BOKORNY); 0,5 Proc. zerstören binnen 24 Stunden. Die Chloride, Sulfate, und Nitrate der Alkalien und Erdalkalien, meist schon bei 1 Proc., stets bei 2 bis 2,5 Proc.; Chlorbaryum ist jedoch noch bei 2 Proc. fast unschädlich (BUCHNER und RAPP, B. 34, 1523). Die entsprechenden Ammonium-Verbindungen bei 2 bis 6 Proc., Fluorammonium erst bei über 0,55 Proc. (BUCHNER und RAPP, B. 31, 1084 und 1090), Fluornatrium in überschüssiger einprocentiger Lösung erst binnen vier Tagen (BOKORNY, C. 1903, 656). Hydroxylamin (WROBLEWSKI), nicht aber Ammonium-Azoimid (BUCHNER und RAPP a. a. O.). Die Sulfate und Chloride der Schwermetalle, namentlich auch Zinksulfat (AHRENS, Z. ang. 1900, 483); 0,02 Proc. Sublimat zerstört binnen 24 Stunden (BOKORNY). Mineralsäuren bei 0,05 Proc. (AHRENS; BOKORNY), auch Flusssäure, obwohl an diese gewöhnte Hefe besonders reich an Zymase ist (EFFRONT); 0,5 Proc. Schwefelsäure zerstört binnen 24 Stunden. Salpetrige Säure und Nitrite (WROBLEWSKI). Kohlensäure und auch Kohlenoxyd sind unschädlich (BUCHNER, Z. Ph. 37, 26). Alkali-Arsenite in grösseren Mengen (BUCHNER, B. 32, 2086), vermuthlich durch chemische Bindung, gegen die daher, wie in analogen Fällen, die Anwesenheit von Eiweiss oder amphoter reagirenden Phosphaten bis zu einem gewissen Grade schützt (BUCHNER a. a. O.; WROBLEWSKI).

Alkohol und Aceton, ganz auffällig aber Methylalkohol, schädigen in grösseren Mengen und bei längerer Berührungsdauer bedeutend (BUCHNER, B. 30, 117; 33, 266 und 971; BOKORNY

a. a. O.), während Glycerin und Rohrzucker noch bei 50 Proc. keinerlei Wirkung erkennen lassen. Oxalsäure zerstört bei 0,1 Proc. in fünf Tagen, Essigsäure bei 0,2 Proc. in 24 Stunden; Blausäure bildet anscheinend eine lose Verbindung, die schon beim Leiten von Luft durch die Lösung wieder zersetzt wird (Buchner, B. 30, 2668). Phenol zerstört nach Bokorny bei 1 Proc. binnen 24, Thymol bei 0,1 Proc. und Terpentinöl bei 0,001 Proc. binnen 16 Stunden; Formaldehyd ist bei 0,05 Proc. schon sehr schädlich und zerstört bei 0,1 Proc. binnen 16 Stunden (Wroblewski; Bokorny), während sich Chloroform, Benzol, und Toluol völlig unwirksam erweisen (Buchner, B. 30, 117 und 1110; Buchner und Rapp, B. 31, 1084 und 1090).

In sehr geringen Mengen entfalten auch hier einige sonst schädliche Zusätze anregende Wirkungen, z. B. 0,02 Proc. freie Alkalien und Säuren, 0,4 Proc. Neutralsalze, und Spuren Arsenite (Wroblewski; Buchner und Rapp, B. 31, 209).

Was die Natur der Zymase anbelangt, so besteht diese Substanz, wie dargelegt, und entgegen den bestimmten Angaben von Abeles (B. 31, 2261) und Wehmer (Chz. 23, 165; 24, 604), sowie den unbestimmteren von Loew (Chz. 25, R. 186), keinesfalls aus lebenden Protoplasma-Theilen, die sich auch im Presssafte niemals nachweisen lassen (Buchner, B. 31, 568 und 32, 127); Buchner erklärte sie von Anfang an für einen, den Albuminaten des lebenden Protoplasmas noch sehr nahestehenden Körper, und für analog etwa dem hydrolysirenden Enzyme von Monilia candida (s. bei Rohrzucker); sie kann also ursprünglich ein Bestandtheil des Plasmas gewesen sein, und braucht nicht durchaus principielle Verschiedenheiten von diesem zu zeigen (Buchner, Chz. 23, 855; Neumeister, B. 30, 2963); die Definition H. Fischer's (C. 1903b, 277), Zymase sei ein activer Eiweissstoff von latenter Lebensfähigkeit, sucht wohl ebenfalls diesen Umständen Rechnung zu tragen; gut vereinbar mit ihnen wäre auch der Befund Herlitzka's (Bioch. 1, 678), dem gemäss das eigentliche „active Princip“ der Zymase ein Nucleohiston sein soll, das man aus alkoholischem Extracte feinst zerriebener Hefe durch Kalk ausfällen kann, und als einen ursprünglichen Bestandtheil, nicht (wie die Enzyme) erst als ein Ausscheidungsproduct des Hefenprotoplasmas anzusehen hat. Ob Zymase dem Protoplasma verwandter ist als anderen Enzymen, lässt sich zur Zeit nicht bestimmt entscheiden (Buchner; Albert, B. 32, 2372; Wroblewski, B. 31, 3222; C. 99, 500 und 99b, 672; J. pr. II, 64, 1), ebenso wenig

ob sie sich den Oxydasen nähert, wie ALBERT glaubt, oder den reducirenden, dem angeblichen „Philothion“ gleichenden Enzymen, wie REY-PAILHADE annimmt (C. 94, 172; Bl. III, 23, 666).

Auf die Hypothesen über den Mechanismus der Wirksamkeit der Zymase und anderer Enzyme wird weiter unten, bei Besprechung des Invertins, zurück zu kommen sein (s. bei Rohrzucker).

Mit der gewöhnlichen Zymase nahe verwandte oder identische Enzyme sind auch in anderen Hefenarten vorhanden, z. B. in der Sake-Hefe nach TAKAHASHI (C. 1902b, 391).

Ausser den Saccharomyceten vermögen auch gewisse Exoasceen, die ebenfalls zu den Ascomyceten gehören, und meist als Parasiten auf Laubhölzern vorkommen, alkoholische Gährung zu erregen (SADEBECK); das Nämliche ist, nach LUDWIG, bei einigen Arten Endomyces der Fall, z. B. bei dem, aus dem Schleimflusse von Laubhölzern isolirten Endomyces Magnusii: doch ist Näheres in dieser Hinsicht bisher so gut wie unbekannt.

Von den Schimmelpilzen verbrennen einige den Traubenzucker mit je nach der Concentration wechselnder Intensität, ohne aber Alkohol zu ergeben (PFEFFER, Chz. 19, R. 330; PURIEWITSCH, Bot. 16, 290); andere, z. B. Eurotiopsis Gayoni, wirken in der Regel nur verbrennend, — wobei als Zwischenproduct nach MAZÉ (C. r. 134, 240) zuweilen Aldehyd auftritt —, unter geeigneten Bedingungen aber auch schwach vergährend (LABORDE, C. 97, 506); noch andere nehmen, wie BAIL 1857 entdeckte, in zuckerhaltige Lösungen untergetaucht, alsbald ein hefenähnliches Aeussere an, und bewirken ausgesprochene alkoholische Gährung. Hierher gehören zahlreiche Glieder des auf saftigen Früchten sehr verbreiteten Genus Mucor, z. B. Mucor alternans, circinelloides, erectus, fragilis, javanicus, mucedo, racemosus, spinosus, und andere (FITZ, B. 6, 148; GAYON, J. fabr. 19, 49; GAYON und DUBOURG, A. a. 1887, 419; WEHMER, Chz. 24, R. 334); die Vergährung, deren Optimum mit der Concentration der Lösung und der Menge der Nährstoffe schwankt und nach OLSEN und HANSEN bei 15 bis 25°, nach RAULIN bei 10 bis 40°, und nach THIELE (C. 96b, 1123) bei 31 bis 36° liegt, erfolgt jedoch bei allen diesen Arten nur langsam und unvollständig, und liefert neben Bernsteinsäure, Glycerin, und verschiedenen Nebenproducten (darunter Aldehyd), 1 bis 3 Proc., seltener 4 bis 8 Proc. Kohlensäure, und ebensoviel Alkohol, z. B. mittelst Mucor erectus 4 bis 6 Proc., M. racemosus 7 Proc., M. circinelloides 8 Proc. (BREFELD, L. J.

1876, 308); schon die Gegenwart von 2 bis 2,5 Proc. Alkohol verzögert aber nach Fitz den Fortgang der Gährung bedeutend, und ähnlich wirken Säuren, besonders bereits geringe Mengen Flusssäure (Herzfeld und Paetow, Z. 41, 678) und Ameisensäure (Duclaux, C. 92 b, 924). Andere Arten hingegen, vor allem Amylomyces Rouxii oder α (den einige Forscher für nahe verwandt oder sogar für identisch mit Rhizopus oryzae, Rhizopus nigricans, Chlamydomucor oryzae, und Chlamydomucor Cambodja halten), ferner Amylomyces β oder japanicus, γ oder tonkinensis, und μ, vergähren Glykoselösungen mittlerer Concentration so leicht und vollständig, und geben hierbei so hohe Alkoholausbeuten, dass sie mit Vortheil im Grossbetriebe angewandt werden können (Colette und Boidin, Bl. Ass. 15, 473; Boidin, S. ind. 53, 273; Sitnikoff und Rommel, Bl. Ass. 18, 1049). Von den Schimmelpilzen des Genus Monilia vergährt Monilia candida die Glykose bei höherer Concentration langsamer, bei niedriger rascher als Hefe, und zwar noch bei 40° C., wobei aber, besonders bei ungenügender Ernährung, leicht viel Säure entsteht (Hansen); Monilia albicans, die auf Mist und in der Milch vorkommt, und die Ursache der sog. Schwämmchenkrankheit ist, vergährt Traubenzucker etwa in gleichem Maasse wie die Mucorarten, und erzeugt als Nebenproducte Glycerin, Bernsteinsäure, Aldehyd, Essigsäure, und Buttersäure (Linossier und Roux, Bl. III, 4, 697; C. r. 110, 868); ähnlich verhält sich auch Monilia javanica (Went und Prinsen-Geerligs, D. Z. 19, 1043), sowie Monilia sitophila, die Went auf vertrocknetem Zuckerrohre und auf javanischen Erdnusskuchen vorfand (C. 1901 b, 650). Schimmelpilze des Genus Oidium vermögen nach Hansen gleichfalls alkoholische Gährung hervorzurufen, z. B. Oidium lactis, das sich auf Mist und in der Milch vorfindet (nach Ludwig aber möglicherweise nur die Conidienbildung von Basidiomyceten darstellt), sowie einige Oidien aus dem Schleimflusse von Laubhölzern, die neben Alkohol eine grössere Menge charakteristischer Aetherarten entstehen lassen.

Den Untersuchungen Mazé's an Eurotiopsis Gayoni gemäss ist anzunehmen, dass die Gährung auch bei den Schimmelpilzen durch ein der Zymase analoges Enzym bewirkt wird (C. r. 135, 113).

Zu den Sprosspilzen nicht näher bekannter Stellung, die Glykose zu Alkohol vergähren, gehören noch:

1. Verschiedene Arten Torula, von denen nach Hansen, Grönlund, und Schjerning zahlreiche Formen im Staube und

in der Milch, nach HARTMANN (Chz. 27, R. 89) auch einige in ostasiatischen Hefen vorkommen, z. B. Torula colliculosa; möglicherweise ist diesen auch der Micromyces Hofmanni aus Impflymphe anzureihen (GRUBER, C. 93, 482).

2. Die sog. Rosahefe, die KRAMER (C. 91b, 707) aus einem Moste isolirte, die indess keine echte Hefenart ist, sondern sich mehr der Torula nähert, am besten in schwach saurer Lösung gedeiht, und einen röthlichen, in Wasser löslichen Farbstoff absondert; zwei verwandte japanische Arten beschrieb YABE (C. 97b, 818).

3. Der sog. Saccharomyces apiculatus, der jedoch, entgegen DUCLAUX (Bl. Ass. 16, 1231), in Wirklichkeit nicht zu den Saccharomyceten gehört und niemals Sporen bildet, nach HANSEN und MARTINAND (C. r. 112, 736) an süssen, saftigen Früchten, z. B. Trauben, vorkommt und seinen Ueberwinterungsort in der Erde hat, reichliche (?) Mengen Alkohol ergiebt (RIETSCH und HERSELIN, C. r. 121, 378), als Nebenproducte etwas Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure und Bernsteinsäure liefert, und in vielen Abarten von verschiedener Wirksamkeit auftritt (AMTHOR, H. 12, 558; Chz. 15, 670; Z. ang. 2, 6; MÜLLER-THURGAU, C. 99b, 917); einige seiner Rassen, z. B. eine, die nach LINDNER parasitisch in den Schildläusen des Myrthenstrauches lebt, erregen aber keine Gährung, und vermögen auch Glykose nicht zu assimiliren (C. 96, 376). Ihm sehr ähnlich ist der sog. S. arborescens aus obergährigem belgischen Biere (VAN LAER, Bl. B. 16, 177), und ein sog. Sacch. Kefir, den BEYERINCK aus dem Kefir isolirte (Bl. B. 16, 178).

4. Mycoderma cerevisiae und vini, die sogen. Kahmpilze, die nach HANSEN und LASCHÉ zahlreiche Arten umfassen, von denen einige aus Glykose, in Gegenwart von Nährlösung, leicht und rasch sehr reinen Alhohol zu bilden vermögen (BEYERINCK, C. 92, 446; HENNEBERG, Chz. 27, R. 57), andere als charakteristisches Nebenproduct etwas Essigester ergeben.

Auch bei den, durch manche Schizomyceten oder Spaltpilze veranlassten Gährungen tritt zuweilen Alkohol auf, jedoch nicht als Hauptproduct; nachgewiesen ist er bei der Vergährung der Glykose durch einen Pneumonie-Coccus (BRIEGER, H. 8, 306 und 9, 443; FRANKLAND und FREW, C. 92, 217; GRIMBERT, C. r. 121, 698), den Bacillus des malignen Oedems (KERRY und FRÄNKEL, M. 11, 269), den Bacillus ilei des menschlichen Dünndarmes (FREY, C. 90, 883; NENCKI und SIEBER, C. 91b, 387), den Ba-

cillus aethaceticus und aethaceto-succinicus aus Schafmist (FRANKLAND und FOX, N. 60, 187; 65, 213), den Bacillus subtilis (?) (FITZ, B. 11, 42 und 1890), den Bacillus butylicus (Heubacillus) aus Heu und morschem Holze (FITZ, B. 10, 2; EMMERLING, B. 30, 451), den Amylobacter aethylicus und butylicus (DUCLAUX, C. 96, 122), den Mannit-Bacillus (GAYON und DUBOURG, Chz. 25, R. 248), u. s. f.

Butylalkoholische Gährung: siehe bei „Buttersäuregährung“ und bei „Sonstige Spaltpilzgährungen“.

Milchsäure-Gährung. Das Ferment der von BOUTRON und FRÉMY (A. ch. III, 2, 257) entdeckten Milchsäuregährung, das in saurer Milch, altem Käse, faulem Harne, im Speichel, im Zahnschleime, sowie in Brennereimaischen und Würzen, und im Sauerteige reichlich vorkommt (PETERS; HUEPPE; CAZENEUVE, S. 1880, 513), und zuerst von BLONDEAU (J. ph. 1848, 244 und 336) beobachtet, später von PASTEUR (A. ch. III, 2, 257) näher studirt wurde, ist weder, wie einige Forscher annahmen, ein Schimmelpilz, — obwohl es nach BOULLANGER (Z. ang. 1901, 294; Chz. 26, 650) Milchsäure-erzeugende Schimmelpilze giebt, z. B. Lactomyces acetosellae —, noch, wie andere, z. B. BOUTROUX (C. r. 86, 603), behaupteten, eine Mycoderma-Art, sondern gehört zu den Spaltpilzen. Jedoch ist es, wie schon MARPMANN (A. ph. 24, 243) und KAYSER (C. 95, 92) wahrnahmen, nicht einheitlicher Natur, vielmehr besteht es nach letzterem aus einer grossen Anzahl verschiedener Schizomyceten, deren einige nach ihm schon durch kurzes Erwärmen auf 60°, oder sofort beim Aufkochen der Lösung getödtet werden, andere aber nicht; auf diese Verschiedenheiten weist auch die schon längst bekannte Thatsache hin, dass die Erreger der Milchsäuregährung in Maischen oder Würzen meist keineswegs auch in der Milch gleich gut gedeihen, und umgekehrt.

Als eigentlichen Erreger der spontanen Milchsäuregährung betrachtete HUEPPE (C. 84, 315) den Bacillus acidi lactici aërogenes, den er mittelst 78 Umzüchtungen rein darstellte, und der nach DELBRÜCK (Z. ang. 1902, 693) in 1 g Masse etwa 2000 Milliarden Individuen enthält. Zunächst nahm man an, dass er auch einen Hauptbestandtheil jener Reinculturen bilde, die von STORCH, WEIGMANN und QVIST zur rationellen Säuerung des zum Buttern dienenden Rahmes empfohlen wurden; unter 10° und über 45,5° entwickelt sich dieser Bacillus nicht mehr, und das Optimum liegt bei 35 bis 42°, nach HAYDUCK (C. 87, 1173) bei 40°. Nach dieser Lage des Optimums sollte sich der genannte

Bacillus scharf von den sonstigen Milchsäure-erzeugenden Bacterien unterscheiden, z. B. von jenen, aus den Culturen von STORCH, WEIGMANN, und QVIST isolirten, die schon bei 28° sehr lebhafte Gährung erregen, sowie von jenen anderen, in mit saurer Milch bereiteten Culturen vorhandenen, deren Optimum bei 44 bis 52° gefunden wurde (RICHET, C. r. 88, 750), und für die das Maximum, das allerdings nur kurze Zeit vertragen wird, 50 bis 60° beträgt (MAYER, C. 91 b, 352; VAN LAER, C. 92 b, 815).

Wie indessen LEICHMANN (C. 94 b, 703; Chz. 20, R. 208) zeigte, sind auch die bei 40° gewonnenen Culturen nicht einheitlich, ausserdem kann aber nicht HUEPPE's Bacillus als Erreger der spontanen Milchsäuregährung gelten (wenngleich er in saurer Milch oft reichlich vorkommt), sondern diese Rolle fällt dem Bacillus Delbrücki und den Varietäten des B. lactis acidi zu; KOZAI (Chz. 23, R. 193) und WEIGMANN (Chz. 24, 1039) fanden dies bestätigt, lehrten aber, wie VAN LAER, LAFAR, LINDNER, MACDONELL, PÉRÉ, PETERSON, POTTEVIN, und Andere, auch noch zahlreiche weitere Erreger der Milchsäuregährung kennen, für die bisher eine einheitliche und allgemein angenommene Classification nicht vorliegt. WEIGMANN empfiehlt Eintheilung in sechs Classen (C. 1900, 212): 1. Gruppe des B. lactis acidi, 2. Gruppe des B. acidi lactici, 3. Gruppe der l-Milchsäure-Bacillen (s. unten), 4. Gruppe der auch Gelatine verflüssigenden Bacillen, 5. Gruppe der Bacterien mit Oberflächenwachsthum ohne Gasentwickelung, 6. Gruppe Milchsäure-erzeugender Bacillen aus anderen Mikroben-Ordnungen. HENNEBERG (C. 1901 b, 650; Ö. 30, 1065) schlägt Eintheilung in sieben Gruppen vor, deren wichtigste Repräsentanten die Folgenden sind: 1. Bacillus Delbrücki (LEICHMANN), identisch mit B. acidificans longissimus (LAFAR), d. i. der Bacillus der milchsauren Brennerei- und Hefen-Maischen, und nach HOLLIGER (C. 1902 b, 1335) auch des Sauerteiges und der Brotgährung; er gedeiht in alkalischer Lösung, am besten bei der Concentration $c = 20$, giebt 3 bis 4 Proc. Milchsäure, hat das Optimum $t = 45°$, und wird durch freie Säure und Luftzutritt in hohem Maasse gehemmt; fünf Minuten auf 65 bis 68°, oder eine Minute auf 68 bis 70° erwärmt, stirbt er ab, trockene Hitze tödtet ihn aber erst oberhalb 95 bis 96°. — 2. B. lactis acidi (LEICHMANN), der Bacillus der bei 50° säuernden Milch; er gedeiht in saurer Lösung, am besten bei $c = 20$ und $t = 43$ bis 48°, und wird durch Luftzutritt stark gehemmt. — 3. Pediococcus acidi lactis (LINDNER), die Kugelhefe der Brennereimaische; das

Optimum liegt bei 34 bis 40°. — 4. Bacterium lactis acidi (LEICHMANN), identisch mit B. acidi paralactici (KOZAI), sowie mit dem Microc. acidi paralactici von HASHIMOTO (C. 1902, 438), die Bacterie der bei gewöhnlicher Temperatur säuernden Milch; sie gedeiht in schwach saurer oder alkalischer Lösung, am besten bei $c = 5$ bis 25 und $t = 25$ bis 38°. — 5. Saccharobacillus pastorianus (VAN LAER), der Bacillus des umgeschlagenen belgischen Bieres; Optimum 29 bis 33°. — 6. Saccharobacillus berolinensis, der Bacillus des Berliner Weissbieres; er gedeiht am besten bei $c = 20$ bis 40 und $t = 21$ bis 24° und wird durch Säure wenig, durch Luftzufuhr stark gehemmt. — 7. Bacillus Lindneri, der Bacillus des umgeschlagenen gehopften Lagerbieres; Optimum 21 bis 23°. BEYERINCK (Bl. Ass. 20, 985) verwirft sowohl die Eintheilung WEIGMANN's als die HENNEBERG's, und stellt zwei grosse Hauptgruppen auf, die Lacto-Coccen und Lacto-Bacillen. Die Lactococcen finden sich hauptsächlich im Rahm, zeigen sich am wirksamsten unterhalb 30°, und ergeben d-Milchsäure (s. hierüber unten). Die Lactobacillen sind vorhanden in der Branntwein-Maische und Bierwürze, im Kefir und Kumys, im Sauerkraut, Sauerfutter, Käse, u. s. f., gedeihen anaërob, haben ihr Optimum bei 41°, sind aber noch bei 50° wirksam, noch bei 75° in Malzaufguss 25 Minuten beständig, und ergeben l-Milchsäure. Sie zerfallen in zwei Hauptarten, Lactobac. Delbrücki von geringem, und Lactobac. fermentum von hohem Säuerungs-Vermögen, und in zahlreiche, nur schwierig gegen einander abzugrenzende, und wie es scheint, sehr wandlungsfähige Unterarten; nach späteren Versuchen BEYERNICK's (Bl. Ass. 20, 1193) können aber sogar die Hauptarten, Lactobac. Delbrücki und fermentum, durch entsprechende Abänderungen der Züchtungsbedingungen (Temperatur, Luftzutritt, ...) in einander übergeführt werden.

Die Milchsäuregährung verläuft zwar, vor allem bei Anwendung von Reinculturen (JACQUEMIN, J. ph. V, 23, 229), zuweilen in ganz reiner Form und vollständig, namentlich ohne erhebliche Kohlensäureentwickelung, doch sind die Bedingungen hierfür wissenschaftlich noch nicht genügend erforscht (KRETZSCHMER, Chz. 12, 943; MAYER, C. 91 b, 352; WEIGMANN, C. 95, 391); zur Darstellung von Milchsäure im Grossen, zu Zwecken der Färberei, Zeugdruckerei, Gerberei, und Medicin, hat sich folgendes, empirisch ausgearbeitete Verfahren gut bewährt (CLAFLIN, C. 97 b, 339; MOHR, Ö. 31, 925; EFFRONT, Chz. 27, 709): eine 7- bis 11procentige Glykoselösung (allenfalls unter Zugabe von 10 bis

15 Proc. der Glykose an Rohrzucker) wird mit so viel Ammoniaksalzen, Nitraten, Kleienauszug, oder dergl. versetzt, dass 2 Proc. der Glykose an Stickstoff vorhanden sind, sodann durch einstündiges Kochen sterilisirt, nach dem Abkühlen mit 20 Proc. einer aus Milch mittelst Bacillus lactis acidi bei 45° gewonnenen, und durch etwas Senföl, Abiëtinsäure, oder Colophonium rein bewahrten Cultur geimpft, und drei bis sechs Tage bei 45 bis 55° stehen gelassen, wobei man von Zeit zu Zeit mit Kreide oder Kalkhydrat bis auf 0,02 bis 0,50 Proc. Säure (aber nicht weiter!) neutralisirt; man erhält so bis 98 Proc. der theoretischen Ausbeute an sehr reiner Milchsäure. In der Praxis der gewöhnlichen Milchsäuregährung wird aber, nach MAERCKER, eine solche Ausbeute auch nicht annähernd erreicht, und ausserdem treten Nebenproducte auf, u. a. Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Mannit, Sorbit (?), Alkohol, Sumpfgas (?), Wasserstoff (PROSKAUER, C. 94, 280; KRUIS und RAYMAN, C. 95 b, 311), und unter Umständen auch Aceton (JAKSCH, B. 19, R. 783; KAYSER, C. 95, 92). Nach einigen Autoren verdanken diese ihren Ursprung secundären Zersetzungen, nach anderen bestimmten Fermenten, namentlich den bei tieferen Temperaturen gedeihenden, und in der That fand HENNEBERG (a. a. O.), dass nur Erreger seiner Gruppen 5, 6, und 7, deren Optimum zwischen 21 und 33° liegt, neben Milchsäure auch Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure, und Alkohol erzeugen; BEYERINCK behauptet dagegen (Bl. Ass. 20, 985), dass diese Säuren, und besonders die Essigsäure, von der 3 bis 4 Proc. auftreten können, ihren Ursprung vorzugsweise den thermophilen Lactobacillen verdanken. Nach KAYSER (C. 95, 92), SCHIERBECK (Chz. 24, R. 322), und JENSEN (C. 98, 900) hängt die quantitative Bildung der Milchsäure wie der Nebenproducte in ungewöhnlich hohem Grade von den Wachsthums- und Züchtungs-Verhältnissen ab, ferner von der Temperatur, von der Natur und Qualität der vorhandenen Nährstoffe (namentlich der stickstoffhaltigen, unter denen das Pepton besonders begünstigend wirkt), und von den sonstigen physikalischen Bedingungen; an der Oberfläche der Lösungen z. B. bildet sich eine grössere Menge flüchtiger Säuren, am Boden der Gefässe aber mehr Milchsäure.

Was die Natur der entstehenden Milchsäure betrifft, so ist diese Aethylidenmilchsäure, $CH_3.CHOH.COOH$, und zwar bald optisch-inactive, bald linksdrehende, bald rechtsdrehende oder Paramilchsäure. Die Milchsäure der spontan geronnenen Milch ist

nach KOZAI (Chz. 23, R. 193) in der Hälfte aller Fälle ausschliesslich, in der anderen Hälfte überwiegend d-Milchsäure; andere Beobachter, z. B. GÜNTHER und THIERFELDER (C. 95, 295), sowie GADAMER (Chz. 21, 832), fanden jedoch nur geringe Mengen d-Säure vor, etwa 14 bis 29 Proc., und POTTEVIN (Chz. 22, R. 39; Bl. B. 11, 177) konnte hohe Procentsätze (von 80 und mehr Procenten) nur unter ganz bestimmten äusseren Verhältnissen nachweisen. Ein Bacillus acidi paralactici, den MALY (B. 7, 1567) aus der Magenschleimhaut des Schweines, und NENCKI und SIEBER (M. 10, 532) aus den Bacillen des sogen. Rauschbrandes isolirten, giebt ebenfalls d-Milchsäure; desgleichen der Bacillus boocopricus (EMMERLING, B. 29, 2727), und mehrere Streptococcen (SIEBER, C. 96 b, 1126).

l-Milchsäure wurde zuerst erhalten mittelst des, durch SCHARDINGER (M. 11, 545) in einem Brunnenwasser entdeckten Bacillus acidi laevolactici, dessen Optimum bei 36° liegt, später mittelst eines dem Bacillus lactis aërogenes ähnlichen Bacillus aus Trinkwasser (SCHARDINGER, Chz. 26, R. 54), sowie mittelst eines von TATE (S. 64, 1263) auf reifen Birnen vorgefundenen Bacillus, der aus 9 Mol. Glykose 2 Mol. Alkohol, etwas Ameisensäure und Essigsäure, 1 Mol. Bernsteinsäure, und 7 bis 8 Mol. Linksmilchsäure erzeugt. Die Varietäten des Bacillus coli geben nach HARDEN (Chz. 25, 353) vorwiegend die Bacillen der HENNEBERG'schen Gruppen 1, 2, und 3, deren Optimum zwischen 34 und 48° liegt, ausschliesslich l-Milchsäure, und Milch, die einige Zeit bei 44 bis 50° gestanden hat, enthält daher fast allein diese Säure; ebenso findet sie sich nach STANEK oft in grossen Mengen in sauer gewordenen, 35 bis 45° warmen Absüsswässern der Knochenkohlen-Filter (Z. B. 24, 49). Dass nach BEYERINCK l-Milchsäure stets den thermophilen Lactobacillen, d-Milchsäure den auch bei niedrigerer Temperatur gut gedeihenden Lactococcen ihren Ursprung verdanken soll, wurde bereits oben erwähnt.

i-Milchsäure sollte nach POTTEVIN (a. a. O.) in der Regel, und besonders bei rein und vollständig verlaufenden Gährungen, primär entstehen, und zwar durch die meist verbreiteten Erreger, die nur unter günstigen Umständen bestimmten anderen, d- oder l-Milchsäure erzeugenden Fermenten Platz machen. Nach NENCKI und SIEBER (a. a. O.), PÉRÉ (Chz. 18, R. 7), und BEYERINCK (a. a. O.) bildet sich jedoch umgekehrt i-Milchsäure erst durch Vereinigung gleicher Theile d- und l-Milchsäure, die primär vor-

handen sein müssen, und je nach den Umständen des Gährungsverlaufes, sowie der Menge und Art der Nährstoffe, in wechselnden Mengen auftreten können. Es ist jedoch nicht erforderlich, hierfür stets auch die Anwesenheit verschiedener Fermente vorauszusetzen, denn schon KAYSER erkannte (C. 95, 52), dass, je nach den herrschenden Wachsthumsbedingungen, auch ein und dasselbe Milchsäureferment aus einer gegebenen Zuckerlösung bald rechts-, bald linksdrehende Milchsäure absondern könne, da das Alter der Culturen, die Menge und Qualität der Nährstoffe (namentlich der stickstoffhaltigen), die Reichlichkeit und Dauer des Luftzutrittes, und die Höhe der Temperatur, Variationen in dieser Richtung in ganz unerwartetem Grade begünstigen. Dies bestätigten später auch PÉRÉ (C. 98, 518), POTTEVIN (Bl. B. 11, 177), SIEBER (C. 96 b, 1126), KOZAI (Chz. 23, R. 193), WEIGMANN (Chz. 24, 1039), und BEYERINCK (Bl. Ass. 20, 985), und klärten besonders auch den Einfluss der Temperatur auf die Bildung der isomeren Milchsäuren auf, dessen ungenügende Berücksichtigung früher viele Thatsachen räthselhaft und widerspruchsvoll erscheinen liess; so z. B. beobachtete KOZAI in einer spontan säuernden Milch bei gewöhnlicher Temperatur nur Bacillus lactis acidi (LEICHMANN) und Micrococcus acidi paralactici, die beide bloss d-Milchsäure ergaben, sobald aber die Temperatur stieg, traten auch Varietäten des Bacillus acidi laevolactici auf, und es entstand l-Milchsäure und i-Milchsäure. Nach HENNEBERG giebt es indess auch Fermente, die bei niedriger Temperatur i-Milchsäure abscheiden, z. B. die seiner vierten und sechsten Gruppe; Näheres über die betreffenden Vorgänge ist aber bisher nicht bekannt.

Bemerkenswerth ist noch die Wirkung einiger sonst nahe unter einander verwandter Vibrio-Arten: V. aquatilis von GÜNTHER, V. berolinensis und V. BONHOFF b. erzeugen inactive Milchsäure, V. DENEKE und V. BONHOFF a. rechtsdrehende, endlich V. KOCH, V. FINKLER-PRIOR, V. METSCHNIKOFF und V. WEIBEL linksdrehende (KUPRIANOW, Chz. 17, R. 333). Desgleichen entsteht die letztere Modification durch V. Danubicus, V. DUNBAR, V. WERNICKE und einige andere, dem KOCH'schen Kommabacillus verwandte Vibrionen, wobei als Nebenproducte Essigsäure, Buttersäure, Isovaleriansäure, Alkohol, Aldehyd und Aceton (jedoch keine Kohlensäure) auftreten (GOSIO, Chz. 18, R. 251 und 330). Auch in diesen Fällen bleibt es noch zu untersuchen, ob die i-Milchsäure secundär oder primär auftritt, und ob, falls letzteres zutrifft, die

d- und l-Form durch besondere neue Fermente, oder durch physiologische Vorgänge, z. B. vorzugsweise Weiterzersetzung der einen Modification durch das ursprünglich vorhandene Ferment, in grösserer Menge angehäuft werden.

Was die Rolle des Luftzutrittes betrifft, so hatte diesen (bei der gewöhnlichen Milchsäuregährung) BOUTROUX für unentbehrlich erklärt (C. r. 86, 603), MAYER (a. a. O.) für gleichgültig, und KAYSER (a. a. O.) in manchen Fällen für geradezu schädlich, in anderen aber für ausserordentlich nützlich und fördernd. Diese Widersprüche sind nach HENNEBERG's Untersuchungen leicht erklärlich, da die Gährungserreger der verschiedenen Gruppen auch eine sehr wechselnde Widerstandskraft gegen grössere und kleinere Luftzufuhr zeigen, und ebenso eine solche gegen Säure-Einwirkung, die aber keineswegs ersterer immer parallel geht. Da, abgesehen von den Reinculturen weniger Varietäten, die gebildete Milchsäure auf das Wachsthum und die Gährkraft der Bacterien meistens schon bei 0,1 Proc., zuweilen sogar bereits bei 0,04 Proc. ungünstig, und bei 0,15 Proc. hindernd einwirkt (HAYDUCK, C. 87, 1042; B. 32, 2772; TIMPE, Chz. 17, 757), so muss man, wenn die Gährung ihren ungestörten Verlauf nehmen soll, für die annähernde Neutralisirung der Lösung sorgen, indem man von vornherein Soda oder ein anderes Carbonat zusetzt; nach MAYER ist Calciumcarbonat dem Magnesiumcarbonate vorzuziehen, und dieses dem von LAUTEMANN (A. 113, 242) empfohlenen Zinkcarbonate, welches letztere, wie BEYERINCK (C. 92, 636) und KASSNER (C. 97b, 20), nicht aber HILGER (Chz. 21, 832), fanden, das Wachsthum der Bacillen schädigt. Um diesem und der Vermehrung Einhalt zu thun, genügen überhaupt schon Bruchtheile (ein Drittel und weniger) jener Zusätze, die das Gährvermögen vollständig aufheben (CHASSEVANT und RICHET, C. r. 117, 673); dass die Gährung daher auch im vorliegenden Falle an ein besonderes Enzym geknüpft sei, wird schon durch dieses Verhalten wahrscheinlich gemacht (s. unten).

Freie Salzsäure hemmt schon bei 0,07 Proc. die Milchsäuregährung, und stellt sie ein, sobald ihre Menge ausreicht, um die Phosphate der Nährstoffe zu zersetzen (COHN, H. 14, 75); im Magen jedoch, woselbst die Gegenwart des Pepsins fördernd wirkt, findet die Milchsäuregährung noch in Anwesenheit von 0,16 Proc. freier Salzsäure statt (MILLER, B. 22, R. 63; STRAUSS, C. 95, 346). Schwefelsäure stört bei 0,03 Proc. die Gährung, hebt sie bei 0,04 Proc. auf, und beeinflusst bei 0,05 Proc. auch die Lebens-

fähigkeit des Fermentes (HAYDUCK, C. 87, 1042); in viel intensiverer Weise, und schon in acht- bis zehnmal kleinerer Menge, bewirken dieses aber die Flusssäure, das Natrium- und das Ammoniumfluorid, und hierauf gründet sich deren Anwendung im Grossbetriebe der Gährungsgewerbe (EFFRONT, Bl. III, 4, 337; HERZFELD und PAETOW, Z. 41, 501 und 678; SOXHLET, Z. 41, 502; VOSS, Z. 50, 438; ARTHUS und HUBER, C. r. 115, 839). Natrium- und Ammonium-Azoimid wirken schon bei 0,0005 Proc. hindernd (SCHATTENFROH, C. 96b, 1123). Kohlensäure schädigt auch in grossen Mengen die Milchsäuregährung nicht (DURIN, Bl. Ass. 6, 239), schwefelige Säure und Borsäure verzögern sie sehr erheblich (MAYER, a. a. O.; BOKORNY, Chz. 17, 1598); die Salze des Kupfers, Platins, Nickels und Kobalts, besonders aber die des Silbers und Quecksilbers, erweisen sich schon in Lösungen von etwa 0,0001 Proc. schädlich, die des Eisens, Mangans, Bleies, Aluminiums und Urans in solchen von 0,001 Proc., die des Cadmiums und Zinks bei 0,015 und mehr Procent, die der Alkalien und Erdalkalien in solchen von 0,1 Proc. (RICHET, C. r. 114, 1494 und 117, 673; BOKORNY, Z. ang. 1897, 367 und Chz. 24, 1113). In sehr grossen Verdünnungen fördern und beschleunigen aber auch die Milchsäuregährung zahlreiche, ihr sonst schädliche Substanzen (RICHET, a. a. O.; MARCACCI, B. 21, R. 306). Unter den organischen Stoffen sind, neben der schon erwähnten Milchsäure, als nachtheilig hervorzuheben: Chinin, Chinolin, Glycerin, Aether und Chloroform (DONATH, B. 14, 178; MÜNTZ, C. r. 80, 1250); Phenol, Resorcin und namentlich Salicylsäure, von der schon 0,02 Proc. die Gährung einstellen (REVERDIN, C. 83, 312; GRIFFITHS, N. 53, 28); freie Säuren, z. B. 1 Proc. Weinsäure (PASTEUR; DÜNNENBERGER, Z. ang. 1, 502), sowie Essigsäure, Oxalsäure, und Citronensäure (HÖFT, C. 97, 995); Alkohol, von dem 4 Proc. hemmend, 6 Proc. sistirend wirken (HAYDUCK, C. 87, 1173); Hopfenharz, von dem schon 0,003 Proc. die Gährung zum Stillstande bringt (HAYDUCK, C. 88, 120; 89, 20; 92b, 236; BUNGENER, Bl. 45, 487); Formaldehyd wirkt nach STAHL (Chz. 17, R. 92) und POTTEVIN (Chz. 19, R. 29) in concentrirter Lösung ebenso energisch, wenn auch etwas langsamer, als Sublimat, unterdrückt aber nach HERZFELD (Z. 45, 529) die Gährung auch in verdünnter Lösung, und nach TRILLAT (Bl. Ass. 13, 154) und WOUSSEN (Bl. Ass. 13, 157) noch bei 0,0003 Proc. mit vollständiger Sicherheit. Für die Gährungsgewerbe ist er daher der Flusssäure noch vorzuziehen (ROTHENBACH, Chz. 20, R. 302), während er sich in der Rüben-

zuckerindustrie bei kleinen Zusätzen nicht als ausreichend bewährt hat (SCHOTT, Z. 50, 434).

Milchsäure produciren, ausser den genannten Spaltpilzen, noch eine ganze Anzahl anderer, theils in grösserer, theils in geringerer Menge. Zu diesen zählen: Die Bacillen des menschlichen und thierischen Dünndarmes (NOTHNAGEL, BIENSTOCK und BRIEGER, H. 8, 306; NENCKI und SIEBER, C. 91 b, 387); einige Varietäten des Bac. subtilis (COHN und VANDEVELDE, H. 8, 367; BROWN, Bl. B. 9, 97); Bac. caucasicus (BEYERINCK, C. 92, 446); Bac. strumitis (KUNZ, M. 9, 363); die Bacillen des Rauschbrandes, des malignen Oedems, und der Osteomyelitis (NENCKI und SIEBER, M. 10, 532; KERRY und FRÄNKEL, M. 11, 269); einige Formen des Bac. coli (PÉRÉ, C. 98, 518); der Typhus-Bacillus (BLACHSTEIN 1892); Bac. mycoïdes (EMMERLING, B. 30, 1870); Bac. pabuli acidi I bis III aus gesäuerten Rübenschnitten (WEISS, Chz. 23, R. 193); Bac. brassicae aus Sauerkraut (WEHMER, C. 1903 b, 678); Bac. caseï I bis IV und Streptococcus caseï aus reifenden Käsen (LEICHMANN und BAZAREWSKI, C. 1900, 1137); Saccharobacillus pastorianus (VAN LAER, C. 92 b, 815), der vermuthlich mit PASTEUR's „fadenförmigem Bacillus" identisch ist, und als charakteristisches Nebenproduct auch Amylalkohol liefert; HUEPPE's pigmentbildende Mikrococcen, wie M. prodigiosus und M. pyogenes aureus; viele Bacterien der Fleischfäulniss (TISSIER und MARTELLY, Chz. 27, R. 10), u. s. f. Die gebildete Säure ist auch hier bald i-, bald d- oder l-Milchsäure; ausführliche Untersuchungen hierüber fehlen noch.

Nach Versuchen von BUCHNER und MEISENHEIMER (B. 36, 634) und HERZOG (H. 37, 381) ist es fraglos, dass auch die Milchsäuregährung durch ein specifisches Enzym verursacht wird; die erstgenannten Forscher isolirten dieses aus Bac. DELBRÜCKI (LEICHMANN) als Aceton-Dauerpräparat, und fanden es in Gegenwart von Calciumcarbonat sehr activ, und gegen freie Säure sehr empfindlich; HERZOG stellte das Enzym aus Bact. acidi lactici (HUEPPE) dar. Das nämliche, oder ein ihm nahe verwandtes Enzym fanden STOKLASA, CERNY und JELINEK (Bioch. 1, 358) in den verschiedensten Pflanzen-Gattungen und -Theilen vor; vermuthlich ist es auch in der Hefe anwesend, und verursacht die von MEISENHEIMER (H. 37, 518) beobachtete Bildung der Milchsäure durch Hefen-Zymase.

Dass die Milchsäure-Bacterien Enzyme enthalten, die i-Milchsäure in die l-, und die (angeblich giftige) d-Säure umzulagern vermögen, behauptet VIQUERAT (Chz. 26, R. 177).

Nach STOKLASA, CERNY und JELINEK (a. a. O.) ist ein Milchsäuregährung erregendes Enzym auch im Thierreiche, speciell in Blut, Fleisch und Lungen der höheren Thiere, ganz allgemein verbreitet, und kann aus dem Presssafte nach BUCHNER's Verfahren dargestellt werden; am besten bei 37 bis 40°, aber auch noch bei 50 bis 55° bewirkt es eine, nach ein bis zwei Tagen beginnende, vollständige und glatte Spaltung der Glykose in Milchsäure, gegen die es aber ziemlich empfindlich ist, weshalb man Calcium-Carbonat oder -Phosphat zusetzen muss, um die Reaction bis zu Ende zu führen; gegen Alkohol und proteolytische Enzyme ist es jedoch weit widerstandsfähiger als Zymase. Von einer Art der letzteren wird es übrigens fast stets begleitet, und ihr ist die fast stets unmittelbar einsetzende Entstehung gewisser Mengen Alkohol zuzuschreiben.

Propionsäure-Gährung. Ueber noch unerforschte Bacillen, die aus Glykose erhebliche, zuweilen sogar vorwiegende Menge Propionsäure ergeben sollen, wird bei Besprechung der Buttersäuregährung berichtet werden.

Valeriansäure-Gährung. Einer Gährung, die gemäss der Gleichung

$$4\,C_6H_{12}O_6 = 3\,C_5H_{10}O_2 + 9\,CO_2 + 9\,H_2$$

neben Kohlensäure und Wasserstoff als Hauptproduct Valeriansäure liefert, unterliegen Traubenzucker (und auch andere Zucker) nach WEINLAND (Biol. 42, 55; 45, 113; 43, 86) bei der Einwirkung eines Enzymes, das im klaren Presssafte der Ascariden, z. B. Ascaris lumbricoïdes, reichlich enthalten ist; die getödteten Thiere geben es ohne Zerstörung des Zellengewebes nicht ab, die lebenden erzeugen unter seinem Einflusse, bei Wasserstoff-Respiration und im Hungerzustande, auch aus den Kohlenhydraten ihres eigenen Organismus viel Valeriansäure.

Buttersäure-Gährung. Lässt man in Milchsäuregährung befindliche Glykoselösung unter Zusatz von überschüssigem Natrium-, Calcium- oder Zinkcarbonat, oder unter zeitweiliger vollständiger Neutralisation noch längere Zeit bei 30 bis 40° stehen, so geht sie in Buttersäuregährung über (PELOUZE und GÉLIS, A. 47, 241; BENSCH, A. 61, 174; GRILLONE, A. 165, 127; CLAFLIN, C. 97 b, 339), und zwar ebenfalls unter dem Einflusse gewisser Spaltpilze, die fast stets zusammen mit jenen der Milchsäuregährung vorkommen. Wesen und Verlauf der Buttersäuregährung sind noch so wenig erforscht, und die meisten Erreger immer

noch so ungenügend untersucht, dass man nach Ansicht mancher Forscher von einer eigentlichen Buttersäuregährung kaum sprechen kann; jedenfalls ist die Natur der betreffenden Mikroben eine höchst mannigfaltige, ihre Veränderlichkeit durch Züchtung, Lebensbedingungen, Art und Menge der Nährstoffe, Reaction der Lösung, u. s. f., eine ungewöhnlich grosse, und ihre Fähigkeit, Buttersäure zu liefern, in quantitativer Hinsicht eine so schwankende, dass verallgemeinernde Schlüsse nur mit besonderer Vorsicht gezogen werden dürfen (FITZ, B. 17, 1188; BAIER, Ö. 24, 612). Einige der beobachteten Spaltpilze, z. B. die von FITZ und HUEPPE, sind aërob, andere, z. B. jene PASTEUR's und PRAZMOVSKI's, ausgeprägt anaërob, noch andere, z. B. einige GRUBER's, sind zwar anaërober Lebensweise fähig, gedeihen aber bei Luftzutritt unbedingt besser, endlich sind auch anaërobe Arten bekannt, die zwar für sich aërob nicht lebensfähig sind, wohl aber in Symbiose mit anderen aëroben Varietäten (KEDROWSKI, C. 95b, 935). Die Wirkungsweise dieser Fermente ist ebenfalls eine sehr verschiedene, indem einige das Gährungssubstrat direct in Buttersäure überführen, andere aber zunächst Milchsäure bilden, und erst diese, oder das milchsaure Calcium, weiter zu Buttersäure vergähren sollen.

Das „Hauptferment“ der gewöhnlichen, spontan eintretenden Buttersäuregährung, das PASTEUR (C. r. 52, 344) entdeckte, PRAZMOVSKI als Clostridium butyricum, VAN TIEGHEM und DÉHÉRAIN (A. a. 10, 5; 17, 95) als Bacillus amylobacter, BEYERINCK (C. 93b, 360 und 690; 94, 963) als Granulobacter saccharobutyricum beschrieb, ist vorzugsweise anaërob, und obwohl es bei Luftzutritt zu wachsen und zu gedeihen vermag (LIPPMANN, Z. 38, 618), so erregt es doch eigentliche Gährung nur bei Luftabschluss, ja diese wird dann sogar so intensiv, dass die entwickelten Gase Explosionen der Gefässe verursachen können (COHN, Z. 36, Nov.-Beilage 129); bei 25 bis 30° tritt bereits Gährung ein, das Optimum beträgt 35 bis 40°, doch bleiben auch Temperaturen über 45° noch ohne Schaden (HUEPPE, C. 84, 315); die Vermehrungsgrenze liegt meistens bei 47°, die Tödtungsgrenze bei 58 bis 59°. Die Buttersäure scheint, den älteren Beschreibungen zufolge, annähernd nach der Gleichung

$$C_6H_{12}O_6 = C_4H_8O_2 + 2\,CO_2 + H_4$$

direct aus der Glykose zu entstehen (BOTKIN, C. 92, 484), und als Nebenproducte treten normaler Butylalkohol, Alkohol, Propyl-

alkohol, Capronsäure, Milchsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, normale Valeriansäure (LOCQUIN, Chz. 26, 756), Caprylsäure, Caprinsäure, Bernsteinsäure und Gase auf, die aus etwa gleichen Theilen Kohlensäure und Wasserstoff zusammengesetzt sind (BÉCHAMP, Chz. 18, 970); MONOYER glaubt jedoch, dass die Gase erst durch secundären Zerfall aus der Ameisensäure hervorgehen. Da die gebildete Buttersäure dem Fortgange der Gährung äusserst hinderlich ist, so muss man zu ihrer Neutralisirung, wie bereits erwähnt, von vornherein Carbonate zusetzen; überhaupt ist die Empfindlichkeit des Fermentes eine noch weit grössere als jene der Milchsäurefermente, und schon weit geringere Mengen Alkohol, Formaldehyd, Milchsäure, Salicylsäure, Schwefelsäure, schwefelige Säure, Hopfenharz, u. s. f., ja schon beträchtliche Menge Kohlensäure verhindern seine Function (HAYDUCK, C. 87, 1174; 89, 21; WINDISCH, Chz. 19, R. 8; DURIN, Bl. Ass. 6, 239; TRILLAT und WOUSSEN, Bl. Ass. 13, 154 und 157).

Neueren Untersuchungen nach kann indessen, wie schon eingangs erwähnt, von einem einheitlichen, oder einem „Hauptfermente" nicht wohl die Rede sein, vielmehr giebt es eine sehr grosse Anzahl Erreger der Buttersäuregährung, für die es aber bisher an einer bestimmten Classification noch fehlt. Nach BAIER (Ö. 24, 612) hat man mindestens nachstehende sechs Gruppen zu unterscheiden, deren jeder wieder eine grössere Anzahl Varietäten zugehören: 1. Bacillus butyricus GRUBER I bis III; I und III sind anaërob, III gedeiht besser aërob, und alle drei liefern Buttersäure und normalen Butylalkohol; mit I soll PRAZMOVSKI's Clostridium butyricum identisch sein. — 2. Gruppe des Granulobacter butyricum BEYERINCK (C. 93 b, 637 und 690; 94, 963): α) Granulobacter butyricum aus Gerste und Mehl, vielleicht identisch mit Bac. butyricus GRUBER I; er ist nur anaërob, giebt wenig oder keine Buttersäure, viel normalen Butylalkohol, Kohlensäure und Wasserstoff. β) Granul. saccharobutyricum aus Malz, Mehl und Erde; er ist nur anaërob, kommt in verschiedenen Varietäten vor, die bald in schwach sauren, bald in schwach alkalischen Lösungen besser gedeihen (BEYERINCK, C. 97, 330) und unter Umständen Temperaturen von 95° bis 10 Minuten lang vertragen (SAILLARD, S. ind. 61, 535), und lässt viel Buttersäure entstehen, sowie normalen Butylalkohol, Kohlensäure und Wasserstoff. FITZ hielt ihn für identisch mit seinem Bacillus butylicus (B. 10, 2; 15, 867; 17, 1188), befand sich aber hierbei nach

EMMERLING (B. 30, 451) im Irrthum. γ) Granul. lactobutyricum aus saurer Milch; er ist nur anaërob, führt milchsaures Calcium in buttersaures Calcium, Kohlensäure und Wasserstoff über, und geht in Reinzucht sehr bald ein, bedarf also offenbar der Symbiose mit anderen, noch nicht ermittelten Mikroben. δ) Granul. polymyxa aus Getreidekörnern und Malzwürze; er ist facultativ anaërob, und giebt wenig oder keine Buttersäure, dagegen Butylalkohol und Kohlensäure. — 3. Bac. butyricus HUEPPE aus saurer Milch; er ist dem Granul. polymyxa sehr ähnlich, liefert aber viel Buttersäure. — 4. Bac. butyricus BOTKIN aus saurer Milch und Erde; er erzeugt viel Buttersäure und Milchsäure, etwas Bernsteinsäure, Ameisensäure und Essigsäure, und wird von einigen Forschern mit Granul. saccharobutyricum identificirt, von Anderen mit Bac. butylicus PERDRIX, während noch Andere die Beobachtungen BOTKIN's (C. 91, 183; 92, 484) für irrthümlich erklären. — 5. Gruppe des Bac. foetidus LIBORII aus altem Käse; dieser Bacillus ist facultativ anaërob, giebt Buttersäure, stinkende Fettsäuren und Gase, und soll dem Bac. butyricus GRUBER I, sowie den Bacillen KEDROWSKI's sehr nahe stehen. — 6. Gruppe der zweifelhaften Erreger; zu dieser zählen Bacterium FLÜGGE I bis IV aus Milch, Bac. polyformis und Bac. mucoïdes LIBORII (die rein anaërob sind und keine Gase entwickeln), LOEFFLER's Bac. liodermos aus Milch, und FLÜGGE's Bac. mesentericus und Bac. lactis albus.

Unbestimmbar ist vorerst die Gruppe, in die der höchst gährkräftige, von WINOGRADSKY (C. 1902b, 709) als Clostridium pastorianum beschriebene Spaltpilz einzureihen ist; er lebt nur anaërobiotisch, erzeugt 42 bis 45 Proc. der Glykose an Buttersäure und nebenbei Essigsäure, Kohlensäure, Wasserstoff, Spuren Milchsäure und Alkohol, und zeichnet sich durch die Fähigkeit aus, freien Stickstoff zu binden. BEYERINCK ist daraufhin geneigt, ihn zum Genus Granulobacter zu rechnen, dessen Arten diese Eigenschaft sämmtlich besitzen sollen, die Einen unmittelbar (unter geeigneten Bedingungen), die Anderen bei Symbiose mit bestimmten nahestehenden Bacterien (Chz. 26, 204; C. 1901b, 785). — Eng verwandt mit dem Spaltpilze WINOGRADSKY's sollen einige rein anaërobe Bacterien sein, die RODELLA in mehreren Sorten Hartkäse beobachtete (Chz. 27, R. 208).

SCHATTENFROH und GRASSBERGER sind der Ansicht, dass eine Anzahl der oben erwähnten Arten, namentlich die rein anaëroben von BEYERINCK, gar nicht existiren, und dass, wenig-

stens für Milch, im Wesentlichen nur die eine Gattung Granulobacter saccharobutyricum in Frage komme, die in zwei Modificationen auftritt: α) Granul. sacch. mobilis, non liquefaciens; sie ist seltener, ergiebt viel Buttersäure, etwas i-Milchsäure, Kohlensäure, Wasserstoff, und Spuren höherer Alkohole. β) Granul. sacch. immobilis, liquefaciens; sie ist sehr verbreitet, gedeiht in schwach alkalischen Lösungen, liefert viel Buttersäure, viel (oft sogar überwiegend) d-Milchsäure, die nicht weiter verändert wird, und etwas Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Valeriansäure, und Kohlensäure. Jede der genannten Modificationen besitzt eine Anzahl Varietäten, so z. B. soll zu α) der Bac. butyricus GRUBER I, der Bacillus KEDROWSKI's, der Granul. saccharobutyricum BEYERINCK's gehören, u. s. f. (C. 99, 1249; 99 b, 1060; 1900, 777; Chz. 26, R. 134).

Gewisse Varietäten des Bac. subtilis und Bacterium termo, die ausgeprägt aërob sind, bilden in Gegenwart überschüssigen Alkalis nach FITZ (B. 11, 53 und 1890) und BROWN (Bl. B. 9, 97) ebenfalls direct Buttersäure, während nach VANDEVELDE (H. 8, 367) primär stets Milchsäure entsteht, die aber allerdings äusserst rasch weiter zersetzt wird; als Nebenproducte beobachteten die genannten Forscher: Alkohol, höhere Alkohole, eine flüchtige, linksdrehende, stark reducirende Substanz, d-Glykonsäure (intermediär?), Essigsäure, Capronsäure, Bernsteinsäure, und Mannit. Der Bac. subtilis zeichnet sich durch ausserordentliche Resistenz aus; er verträgt 8 bis 20 Stunden lang eine Kälte von —130° (PICTET und JUNG, C. r. 98, 747), und seine Sporen widerstehen sogar 2½ Stunden dem strömenden Wasserdampfe (GRUBER, C. 88, 799). Gegen Säuren ist es aber sehr empfindlich, und schon 0,04 Proc. freie Buttersäure hemmen, und 0,07 Proc. hindern den Fortgang der Gährung (BROWN, a. a. O.). BUCHNER bezeichnet übrigens alle auf Bac. subtilis bezüglichen Angaben als irrthümlich, da dieser Pilz in Reincultur überhaupt kein Gährungserreger sei (H. 9, 398).

Einen nicht näher bekannten Buttersäure-Bacillus, der neben Buttersäure und Essigsäure auch grosse Mengen Propionsäure erzeugt, beobachtete FITZ (B. 17, 1188); verwandt mit ihm ist vielleicht der Bac. lactopropylicus aus Milch, den TISSIER und GASCHING auffanden (Chz. 27, R. 242). Viel Buttersäure liefern auch Micrococcus dendrorhous, der Verursacher des sog. Buttersäure-Flusses der Obst- und Laub-Bäume (LUDWIG), die bereits oben erwähnten stickstoff-fixirenden Mikroben der Leguminosen-

Knöllchen, die verwandten, dem Clostridium butyricum PRAZMOVSKI's nahestehenden rein anaëroben Bodenbacterien (WINOGRADSKY, C. 95, 1123; MAZÉ, Chz. 22, R. 46), und unter Umständen vielleicht auch einige der immer noch sehr mangelhaft bekannten denitrificirenden Bacterien. Hingegen vermag ein, die Cellulose zu Buttersäure, Essigsäure, Kohlensäure, und Wasserstoff vergährender Bacillus den Traubenzucker nicht anzugreifen (OMELIANSKI, C. r. 125, 970 und 1131; Chz. 26, 133).

Die Buttersäuregährung des Traubenzuckers entwickelt nach RECHENBERG (J. pr. II, 22, 1) + 74 Cal. für das Molecül; diese Zahl ist jedoch keinesfalls genau.

Nach STOKLASA und seinen Mitarbeitern ist es zweifellos, dass auch die Buttersäuregährung durch ein Enzym hervorgerufen wird, das in der Regel die Enzyme der Milchsäuregährung begleitet (s. oben).

Schleimige Gährung. Unter diesem Namen hat zuerst PASTEUR (Bl. 1861, 30) eine eigenthümliche Gährung des Traubenzuckers näher beschrieben, deren Ferment er genauer zu kennzeichnen suchte, und als deren Producte er angab: Wasserstoff, Kohlensäure, Mannit, und eine Gummiart. Aus 100 Theilen Glykose soll man 51,09 Theile Mannit, 3,41 Theile Kohlensäure, und 45,5 Theile Gummi erhalten; nach MONOYER ist aber dieses Verhältniss nicht constant, und es werden Mannit und Gummi möglicherweise durch zwei verschiedene Fermente gebildet; SCHMIDT-MÜHLHEIM (Pf. 27, 490) stellt diese Hypothese ebenfalls auf, und sieht sie, obwohl ihm die Isolirung der Fermente nicht gelang, durch den Umstand bestätigt, dass er bei Milch Schleimbildung auch ohne Mannit- und Kohlensäure-Entwickelung beobachten konnte. KRAMER (M. 10, 467) definirt die eigentliche schleimige Gährung als einen Vorgang, bei dem aus Lösungen des Gährungssubstrates, und in Gegenwart der erforderlichen Nährstoffe, ein Schleim $C_6H_{10}O_5$ abgeschieden wird, und gleichzeitig fast ausnahmslos grössere oder geringere Mengen Kohlensäure und Wasserstoff auftreten, welcher letztere einen Theil des vorhandenen Traubenzuckers zu Mannit reducirt; der Gährungserreger, den PASTEUR und später BÉCHAMP als Micrococcus viscosus beschrieben, ist nicht einheitlicher Natur, sondern besteht aus einer ganzen Anzahl verschiedener Spaltpilze. Im belgischen und englischen Biere z. B. findet sich nach VAN LAER (C. 90, 804; Chz. 24, R. 77) und VANDAM (Bl. B. 9, 245) Bacillus viscosus bruxellensis in wenigstens drei Varietäten, die je nach den Umständen nur

in Lösungen oder auch auf festen Nährböden gedeihen, und bald nur Schleim liefern, bald auch Kohlensäure und Wasserstoff, bald auch Alkohol, Essigsäure, und Buttersäure. Ebenso beobachtete KRAMER in einem Falle gleichzeitig drei Gährungserreger: Bac. viscosus sacchari wuchs in Glykoselösung, bildete aber keinen Schleim, war aërob, und hatte das Optimum 22°; Bac. viscosus vini bildete Schleim, jedoch nur in sauren und mit Nährstoffen versetzten Lösungen (vorzugsweise in Wein), war anaërob, hatte sein Optimum bei 15 bis 18°, und starb bei 30° ab; ein dritter Bacillus verhielt sich ähnlich, bildete aber auch in Milchzuckerlösung Schleim.

Die Natur dieses sogenannten Schleimes ist bei den verschiedenen Vorgängen, die unter dem Sammelnamen der schleimigen Gährung zusammengeworfen werden, offenbar keine gleichbleibende. In einigen Fällen ist er mit aller Bestimmtheit als Cellulose bezeichnet worden (DURIN, J. fabr. 17, 30; Z. 26, 752), in anderen als eine Dextrin- oder Pflanzenschleim-ähnliche Gallerte; die Einen betrachten ihn als ein wirkliches Product der Gährung, die Anderen als ein solches der Absonderung oder Metamorphosirung des Gährungserregers z. B. zum Zwecke des Schutzes gegen ungeeignete Lebensbedingungen (ORTH, Bl. Ass. 17, 30). Es ist nun zweifellos, dass die sogenannten Zoogloeenbildung bei vielen Spaltalgen, höheren Pilzen und Spaltpilzen, eine weit verbreitete Erscheinung ist, durch die z. B. auch echte Sprosspilze, die sogenannten Schleimhefen, das Zähewerden von Most und Wein bewirken (WORTMANN; MEISSNER, L. J. 27, 715); nach ZOPF kommt sie zu Stande, indem sich die einzelnen Zellen dicht an einander lagern, und zugleich die äusseren gelatinösen Schichten der Zellwand anschwellen, so dass, bei fortgesetzter Vermehrung, dicke Schleimschichten von oft charakteristischer Form entstehen. Wie schon NAEGELI hervorhob (J. pr. II, 17, 409), nnd KRAMER (a. a. O.) bestätigte, namentlich aber auch ADAMETZ bei der Schleimbildung durch Bac. lactis viscosus in völlig kohlenhydratfreien Lösungen nachwies (L. J. 20, 185; C. 90, 431), wäre demnach der Schleim ausschliesslich als eine Quellungsstufe der mächtig entwickelten äusseren Cellulosemembran der Spaltpilze anzusehen, so dass in diesem Sinne von einer schleimigen Gährung eigentlich nicht gesprochen werden könnte. Andere Forscher halten jedoch diesen Satz nicht für unbedingt gültig, und unterscheiden zwischen der echten schleimigen Gährung, bei der der Schleim ein Umwandlungsproduct des Zuckers

ist, und der unechten, bei der ihn die Gährungserreger absondern (Weigmann, C. 90, 431; Marpmann, C. 92, 393); nach Zopf sind die vorliegenden Beobachtungen in den meisten Fällen noch sehr unzureichend, so dass eine allgemeine endgültige Entscheidung dieser Frage derzeit ganz unmöglich ist.

Während die Gallerten, die durch verschiedene Spaltpilze gebildet werden, z. B. durch Ascococcus Billrothii, Bac. polymyxa, Bac. tumescens (Zopf, Z. 41, 665; Kramer, M. 10, 473), Bacterium pediculatum (Koch und Hosaeus, C. 94 b, 703), Bac. pneumoniae crouposae (Brieger), Bac. viscosus (van Laer), Leuconostoc dissiliens (Pitoy, Chz. 26, 502), die Diphterie-Bacillen und Streptococcen (Cohn, Loeffler, Emmerich), die Bacterien des fadenziehenden Brotes (König und Spiekermann, Chz. 26, R. 327), u. s. w., noch sämmtlich näherer Erforschung bedürfen, ist die unter dem Namen „Froschlaich“ bekannte Gallertmasse, ihrer praktischen Bedeutung für die Rübenzuckerindustrie wegen, bereits wiederholt Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen. Die erste rührte von Scheibler her (Z. 24, 309), der die, bei der Verarbeitung mancher Rüben, besonders unreifer oder nothreifer, häufig massenhaft und ganz plötzlich auftretenden Schleimmassen für das Plasma der Zuckerrüben erklärte (Z. 25, 112), eine Auslegung, der sich Feltz im Wesentlichen anschloss (Z. 25, 109; 26, 821). Hingegen hob schon Jubert (S. ind. 9, 9; Z. 25, 105) hervor, dass die Gallerte wesentlich als ein Product der Lebensthätigkeit gewisser Bacterien aufzufassen sei, die Scheibler zwar ebenfalls wahrgenommen, aber als secundäre Ansiedelung auf einem ihrer Entwickelung sehr günstigen Nährboden betrachtet hatte. Bestimmte Beweise für diese Behauptung erbrachten van Tieghem (J. fabr. 20, 30 und 32), sowie Cienkowski (Z. 28, 1017), und ertheilten dem fraglichen Spaltpilze den Namen Leuconostoc mesenterioïdes. In ausführlicher Weise untersuchten Liesenberg und Zopf (N. Z. 29, 360; Z. 46, 443 D. Z. 17, 904 und 1644) Leuconostoc europäischen und javanischen Ursprunges, die sich jedoch nicht als zweierlei Species erwiesen, sondern sehr nahe verwandte Varietäten, vielleicht sogar identisch sind. Der Leuconostoc, der nicht, wie van Tieghem annahm, ein Bacillus ist, sondern zu den Coccaceen gehört, kommt, wie es scheint, in der Natur ursprünglich in einer, von allen früheren Forschern unbemerkt gebliebenen, nackten, d. h. keine Gallerthülle besitzenden Form vor, die in Flüssigkeiten einen dünnen feinen Bodensatz, auf passenden Nähr-

böden einen schleimigen milchweissen Belag bildet; auf günstigen, z. B. zuckerreichen Culturboden gebracht, bildet diese Form meistens schon binnen 12 bis 24 Stunden, zuweilen aber nach SCHÖNE (Z. 51, 453) allerdings langsamer oder erst nach wiederholtem Umimpfen, die Gallerthülle aus, so dass, weil sie in ersterer Gestalt kaum sichtbar ist, die sogenannte Froschlaichform oft scheinbar überraschend und plötzlich hervortritt; ein Mittelding beider Formen, eine eigenthümliche Schleimform, zeigt sich hin und wieder unter bestimmten Bedingungen, z. B. bei Cultur auf zuckerreicher, schwach alkalischer Gelatine bei 21 bis 23°. Eine Reincultur des einheimischen Leuconostoc (aus Saalewasser) zu erzielen, gelang durch 15 Minuten lange Anwendung höherer Temperatur (75° C.), der dieser Spaltpilz widersteht, andere, ihm hartnäckig anhaftende, aber nicht; das Aussehen der Reincultur, die sich durch Abänderung der Culturbedingungen vielfach variiren lässt, — von kleinen glasglänzenden Gallertpünktchen bis zu mächtigen centimeterdicken Wucherungen —, ist ein sehr charakteristisches und von dem anderer Spaltpilz-Reinculturen völlig verschiedenes. Das Temperatur-Optimum des Leuconostoc liegt bei 30 bis 35°; bei 9 bis 11° tritt die Entwickelung nicht, bei 14 bis 15° erst nach vier bis fünf Tagen ein, und bei 40 bis 43° hört das Wachsthum auf. Feuchte Hitze tödtet die gallertige Leuconostoc-Form erst bei 87 bis 88°, die nackte bei 83,5 bis 86,5° C., so dass also die Gallert-Membran grössere Widerstandsfähigkeit zu verleihen scheint; trockener Hitze widersteht der Leuconostoc noch bei 100° C. fünf Minuten lang. Zellen aus älteren Culturen werden schon bei 76° getödtet; altes Culturmaterial wird aber bereits bei gewöhnlicher Temperatur allmählich ganz keimungsunfähig. Jedenfalls besitzt also der Leuconostoc eine ungewöhnliche Widerstandsfähigkeit gegen höhere Wärmegrade, wie auch die Beobachtung HERZFELD's (Z. 41, 45) bestätigt, der lebende Colonien in den Uebersteigern von Verdampfapparaten antraf, woselbst sie dauernd einer Temperatur von 50° C. und darüber ausgesetzt waren.

Sauerstoffabschluss begünstigt, nach LIESENBERG und ZOPF, das Gedeihen des Leuconostoc, doch ist freier Luftzutritt auch nicht störend; Zusatz relativ grosser Mengen Chlorcalcium (3 bis 5 Proc.), Kochsalz (1 bis 3 Proc.), Natronsalpeter (1 Proc.), und Carnallit (1 bis 3 Proc.), fördert Wachsthum und Assimilation des Pilzes ganz ausserordentlich; durch 0,5 Proc. Fluorammonium oder Fluornatrium wird indessen, nach WINTER (D. Z. 18, 1585),

sein Gedeihen selbst im rohen Zuckerrohrsafte, der sonst einen trefflichen Nährboden bildet, völlig verhindert. Traubenzucker vergährt der Pilz unter beträchtlicher Gallertbildung, jedoch ohne merkliche Gasentwickelung, die erst beim Hinzufügen der genannten Nährstoffe hervortritt; zugleich entsteht viel Milchsäure, deren Anhäufung aber der Gallertbildung hinderlich ist, weshalb diese begünstigt wird, wenn man kohlensauren Kalk zusetzt und Luft durchleitet. Aus anderen Zuckerarten (s. bei diesen) wird zwar auch Säure, Gas, oder beides gebildet, aber keine Gallerte, woraus abermals zu entnehmen ist, dass diese beim Leuconostoc kein Gährungs-, sondern ein Assimilations-Product vorstellt, das nur unter ganz bestimmten Umständen auftritt, so dass von einer eigentlichen schleimigen Gährung hier nicht die Rede sein kann.

Den wesentlichen Bestandtheil der Gallerte erklärten Durin und van Tieghem (a. a. O.) für Cellulose, und noch neuerdings gab Andrlik an, er gleiche der Hemicellulose und werde durch Säuren zunächst, je nach den Umständen, zu gewissen nach Löslichkeit, Fällbarkeit, Drehung und Reductionsvermögen verschiedenen Gummiarten, und weiterhin zu Glykose hydrolysirt (Z. B. 20, 84). Nach Scheibler aber (Z. 24, 309) ist er eine besondere, als Dextran zu bezeichnende Gummiart, und identisch mit dem schon früher von Desfosse und Péligot (1843), Tilley und Maclogan (P. M. 1846, 28), Kircher (A. 31, 337) und Brüning (A. 104, 197) untersuchten Gummi $C_6H_{10}O_5$ der schleimigen Gährung gewisser zuckerhaltiger Flüssigkeiten und Pflanzensäfte; vermuthlich ist übrigens das Dextran in der Zellsubstanz zahlreicher Gährungserreger enthalten, wie es sich denn z. B. auch (neben viel Mannan) in jener der gewöhnlichen Hefe vorfindet (Wegner, Z. 40, 789; Hessenland, Z. 44, 671), so dass sein Auftreten jedenfalls keinen Rückschluss auf die Entstehung gerade durch Leuconostoc gestattet (Herzfeld, Z. 40, 789). Im sogenannten Froschlaiche ist das Dextran in einer in Wasser unlöslichen Modification enthalten, die aber, durch Kochen mit Alkalilauge oder Kalkmilch und Fällen der mit Kohlensäure gesättigten und nach der Filtration sorgfältig mit Salzsäure neutralisirten Flüssigkeit mittelst Alkohol, ganz oder grösstentheils in eine lösliche übergeführt wird. Wiederholt mittelst Salzsäure und Alkohol gereinigt, mit absolutem Alkohol gefällt, ausgeknetet und digerirt, und schliesslich in der Wärme über Schwefelsäure getrocknet, bildet das Dextran eine völlig neutrale, weisse, amorphe Masse der Formel $C_6H_{10}O_5$; es löst sich allmählich in

Wasser, oder quillt vielmehr damit zu einer klebrigen opalisirenden Flüssigkeit, aus der es durch Alkohol gänzlich, durch Holzgeist nach KOYDL (Ö. 20, 700) nur theilweise, als elastische fadenziehende Masse gefällt wird. Dextran ist unlöslich in Zuckerlösung, Kupferoxydammoniak, Eisessig, und Sodalösung, zuweilen aber löslich in kalter, verdünnter Natronlauge (WINTER); das Drehungsvermögen beträgt nach STOHMANN und LANGBEIN $\alpha_D = +230^0$ (J. pr. II, 45, 305), nach SCHEIBLER $\alpha_j = +223^0$, nach BUNGE (Z. 29, 1037) $\alpha_j = +221{,}5^0$ und $\alpha_D = +200{,}5^0$, nach WINTER $\alpha_D^{28} = +199^0$, nach KRAMER (M. 10, 467) $\alpha_D = +195^0$, nach BÉCHAMP (C. r. 93, 2; Z. 31, 852) $\alpha_j = +223{,}7^0$ bei 21° C., $\alpha_j = +227{,}7^0$ bei 24° C., $\alpha_j = +219{,}8^0$ bei 38° C. Die von WEGNER (Z. 40, 789) angegebene Zahl $\alpha_D = +285{,}7^0$ (für die einprocentige Lösung) bezieht sich **nicht** auf Dextran, sondern auf Hefengummi, das nach HESSENLAND (a. a. O.) auch viel Mannan enthält. In kalter concentrirter Schwefelsäure oder in warmer verdünnter löst sich das Dextran auf, und geht beim Kochen mit letzterer, oder beim Erhitzen im Einschlussrohre auf 120 bis 125°, zunächst in mehrere, nicht gährungsfähige Dextrine, und sodann quantitativ in Glykose über. DÄUMICHEN (Z. 40, 701) erzielte mittelst verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade binnen zwei Tagen nur geringe, im Salzbade unter Druck aber schon binnen sechs Stunden völlige Verzuckerung; andere starke Säuren wirken ebenso. Den elektrischen Strom leitet Dextran nicht, und wird nicht durch ihn hydrolysirt (BATTUT, Z. 46, 653). Durch Oxydation mit Salpetersäure erhielt SCHEIBLER ausschliesslich Oxalsäure, DÄUMICHEN Oxalsäure und Zuckersäure, BAUER (Z. 32, 886) auch Trioxybuttersäure und Aposorbinsäure; concentrirte Chlorkalklösung giebt schon in der Kälte Oxalsäure und Ameisensäure, und weiterhin Kohlensäure und Wasser (BRÄUTIGAM, Chz. 25, R. 245). Aus der Lösung des Dextrans in Kalilauge fällt Alkohol eine flockige, käsige, an der Luft unbeständige Kaliumverbindung, die frisch gefällt in Wasser löslich, bei 100° getrocknet aber spröde, hornartig und nur mehr wenig quellbar ist (DÄUMICHEN, a. a. O.). In concentrirter Lösung wird das Dextran nach KRAMER durch Barytwasser, nach LIPPMANN durch überschüssiges Strontiumhydrat gefällt, und findet sich daher massenhaft in den Restsyrupen der Melassenentzuckerung mittelst Strontian (KOYDL, Ö. 20, 700); in verdünnter Lösung setzt Barytwasser nur eine ölige Schicht ab (SCHEIBLER, a. a. O.). Mit Bleizucker entsteht in der Kälte allmählich, beim Erhitzen sofort eine milchige

Trübung (WEGNER, a. a. O.), mit Bleiessig in concentrirter Lösung ein weisser voluminöser Niederschlag; alkalische Kupferoxydhydratlösung setzt nach WINTER hellblaue, schleimige, in viel Wasser lösliche Flocken ab, FEHLING'sche Lösung wird aber nicht reducirt. Rauchende Salpetersäure ergiebt, nach SCHEIBLER, eine amorphe, in Alkohol lösliche Nitroverbindung. Das Triacetat $C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5$ erhielten DÄUMICHEN sowie WINTER als weisse, amorphe, in Wasser, kaltem Alkohol und Aether unlösliche, in kaltem Eisessig und heissem Alkohol ziemlich, und in heissem Chloroform und Aceton leicht lösliche, unterhalb 100° gallertig erstarrende Masse vom Smp. 250°, das Tribenzoat $C_6H_7(C_7H_5O)_3O_5$ als weissen, glashellen, amorphen, in Wasser, Alkohol, Methylalkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Aether unlöslichen, in Anilin, heissem Nitrobenzol, heissem Chloroform, und siedendem Eisessig löslichen, nicht reducirenden Niederschlag, vom Smp. 210 bis 220°; die Präparate beider Forscher zeigten jedoch in einigen Eigenschaften kleine Abweichungen, vermuthlich weil das Ausgangsmaterial verschieden war.

Das Dextran ist nicht dialysirbar und häuft sich daher bei der Osmose der Rübenzuckermelassen zuweilen derartig an, dass scheinbare Reinheiten von 112 und darüber gefunden werden (KOYDL, a. a. O.); es lässt sich aber auch in Säften und Melassen aus Zuckerrohr nachweisen (WINTER, Z. 38, 789; D. Z. 15, 537; MAXWELL, D. Z. 22, 59), in denen es bereits LABAT, DUTRÔNE, und VAUQUELIN bemerkten, wie aus deren Beschreibungen (s. bei Rohrzucker) unverkennbar hervorgeht. Dass sein Auftreten dort auf Gährungsvorgänge zurückzuführen sei, ist wohl unbestritten; hingegen ist SCHEIBLER's, noch neuerdings von ABRAHAM (Chz. 26, R. 222) verfochtene Ansicht, dass Dextran doch auch zu den ursprünglichen protoplasmatischen Stoffen der Zuckerrübe gehöre, und sich in der unreifen Rübe fertig gebildet in Form kleiner Tröpfchen vorfinde — ähnlich wie dies nach GARDINER (C. 88, 450) bei anderen Pflanzenschleimen der Fall ist — mit Rücksicht auf die nahe Verwandtschaft zur Glykose, sowie auf gewisse praktische Beobachtungen, wie die von FELTZ (a. a. O.), vorerst doch nicht ganz von der Hand zu weisen, zum Mindesten so lange eine entscheidende experimentelle Widerlegung fehlt. Wie indess HERZFELD bemerkt, ist der positive Beweis für SCHEIBLER's Behauptung, etwa durch Isolirung von Dextran aus Leuconostocfreiem Rübensafte, bisher ebenfalls nicht geführt worden, und dürfte auch grosse Schwierigkeiten bieten. Dass Dextran im

Zuckerrohrsafte schon innerhalb des Rohres vorkomme, ist nach PRINSEN-GEERLIGS zwar richtig, muss aber dem Eindringen betreffender Gährungserreger in das Rohrinnere zugeschrieben werden (D. Z. 24, 81).

Oxydations-Gährung. Das Auftreten von Aldehyd bei gewissen Gährungsprocessen, z. B. durch Monilia albicans (LINOSSIER, Bl. III, 4, 697), Bac. suaveolens (SCLAVO und GOSSIO, C. 91b, 253), Amylobacter äthylicus (DUCLAUX, C. 96, 122), kann nicht als Folge einer eigentlichen Oxydationsgährung angesehen werden, um so mehr, als bei diesen Gährungen auch Alkohol gebildet wird, dessen weitere Oxydation an der Luft vermuthlich erst die Entwickelung von Aldehyd bedingt.

Neben Alkohol und Aethylacetat entsteht Essigsäure in grosser Menge bei der Vergährung der Glykose durch den Schimmelpilz Thielaviopsis aethaceticus, den WENT (D. Z. 18, 1392) als gefährlichen Schädling des Zuckerrohres ermittelte; das erste Stadium der Gährung ist von der Entwickelung charakteristischer, höchst intensiv und angenehm aromatisch riechender Ananasäther begleitet. Vermuthlich ist auch die sogen. Ananashefe von KAYSER (C. 92, 783) ein Schimmelpilz verwandter Gattung.

Verschiedene Essigsäure-Bacterien sind, wie schon PASTEUR, HANSEN, ZOPF (C. 94b, 921), und ERCKMANN (Chz. 22, 673) vermutheten, ebenfalls im Stande, Glykose unmittelbar in Essigsäure überzuführen. Die Essigsäure-Bacterien, die am besten meist bei 20 bis 36° gedeihen, gegen Einflüsse der Temperatur, Belichtung, Reaction der Lösungen u. s. f. höchst empfindlich, und unter dem Einflusse der Lebensbedingungen, namentlich der Kohlenstoff- und Stickstoff-Quellen, äusserst veränderlich sind (HOYER, C. 99, 854), entziehen sich bisher einer bestimmten Classificirung, so z. B. wird BEYERINCK's Eintheilung in vier Gruppen (C. 98, 995) von HANSEN als ganz unzutreffend bezeichnet (Chz. 25, R. 55); es lässt sich daher vorerst nur angeben, dass folgende Bacterien-Gruppen in nachstehender Reihenfolge steigende Oxydationswirkung äussern: Bact. oxydans, Bact. acetosum, Bact. aceti, Bact. acetigenum, Bact. Kützingianum, Bact. Pasteurianum (HENNEBERG, C. 98, 747; Chz. 21, R. 260); Bact. xylinum und Bact. industrium wirken ebenfalls ein, nicht aber Bact. ascendens. Viel Essigsäure ergeben auch die Arten des Thermobacterium aceti ZEIDLER, und Essigsäure neben viel Milchsäure, etwas Ameisensäure und Buttersäure, und Kohlensäure nebst Wasserstoff ent-

haltenden Gasen, die Bacillen des russischen Sauerkohles oder Borscht (EPSTEIN, Chz. 23, R. 254), sowie Bact. furfuris α und β aus Kleienaufguss (WOOD und WILCOX, C. 97b, 370).

Dass auch die Essigsäuregährung durch ein besonderes Enzym verursacht wird, bewiesen BUCHNER und MEISENHEIMER (B. 36, 634) durch Isolirung eines solchen als Aceton-Dauerpräparat aus den Bacterien des Bieressigs.

Unter dem Einflusse des auf Blüthen und Früchten vorkommenden Spaltpilzes Micrococcus oblongus unterliegt der Traubenzucker einer eigenthümlichen Oxydationsgährung, und liefert dabei d-Glykonsäure $C_6H_{12}O_7$ (BOUTROUX, C. r. 91, 236); ein ähnlicher Mikrococcus vergährt die Glykose bei 35° und in Gegenwart von viel Calciumcarbonat, sowie auch die Glykonsäure bezw. deren Calciumsalz, zu d-Oxyglykonsäure (BOUTROUX, C. r. 102, 924), die MAUMENÉ (C. r. 102, 1038) für identisch mit der Hexepinsäure erklärte, die er bei der Oxydation von Rohrzucker erhielt (s. diesen). Zu d-Glykonsäure, vielleicht auch theilweise weiter zu d-Oxyglykonsäure, wird Traubenzucker noch oxydirt: langsam aber fast quantitativ durch Bact. xylinum (BROWN, S. 49, 432 und 50, 463; BERTRAND, C. r. 127, 728; BEYERINCK, C. 98, 995); ferner durch Bact. aceti (BROWN, S. 49, 172 und 51, 638; BEYERINCK, C. 92, 635), sowie durch Bact. Kützingianum und Pasteurianum (SEIFERT, Chz. 21, R. 225), in Gegenwart von Nährlösung, bei $c = 4$ und $t = 26$ bis 29°; endlich theilweise durch Bact. oxydans, acetosum und acetigenum (HENNEBERG, C. 98, 747), und anscheinend auch durch einige Varietäten des Bac. subtilis (BROWN, Bl. B. 9, 97). Die angebliche gleichzeitige Vergährung der Glykose zu Cellulose beruht wohl auf irrthümlicher Auffassung, denn die sogenannte Cellulose scheint auch hier nur ein Assimilationsproduct der Spaltpilze zu sein, und besteht nach HANSEN (C. 94b, 920) vermuthlich aus der gallertigen, ja knorpeligen und zähen Membran dieses Pilzes.

Oxalsäure bilden aus Glykose, bleibend oder intermediär, eine ganze Anzahl zu den verschiedensten Classen gehöriger Pilze, z. B. Aspergillus niger (WEHMER, Bot. 9, 163; CALMETTE, C. 92, 633), Sclerotium sclerotiorum (DE BARY), die meisten Essigsäurebacillen (ZOPF, C. 1900, 732), der Tuberkelbacillus (PROSKAUER, C. 1900, 732), Bac. acidi oxalici aus Eichenschleimfluss, Bact. Dortmundense aus Bier, Bact. Monasterium aus Schmutzwasser, Bact. parvulum und Bact. diabeticum aus Harn (BANNING und

Zopf, Chz. 26, R. 142), Bacillus oxalaticus Zopfii (Migula, Ch. 18, R. 277), sowie der im Baumwollsaatmehl vorkommende Saccharomyces Hansenii (Zopf, Bot. 7, 94); letzterer ist sehr widerstandsfähig, er verträgt eine Kälte von —87° mehrere Stunden lang und wird durch feuchte Wärme erst bei 75 bis 80°, durch trockene sogar erst bei 100 bis 105° getödtet. Nach Wehmer (A. 269, 383; C. 97, 768; Chz. 21, 1022) hat man jedoch im Allgemeinen die Oxalsäure nicht als aus einem bestimmten Substrate hervorgehend aufzufassen, sondern als ein Product des Stoffwechsels, besonders der Athmung, dessen Auftreten in hohem Grade von physiologischen Differenzirungen der Mikroben unter dem Einflusse veränderlicher äusserer Bedingungen (namentlich der Temperatur) abhängt, und das, wenn diese günstig sind, von vielen Flechten, Mucorineen, Basidiomyceten, und Ascomyceten in bedeutender Menge ausgeschieden wird. Bei manchen Rassen von Aspergillus niger z. B. kann das Gewicht der bei geeigneter Temperatur und in Gegenwart von Zink- oder Calciumcarbonat abgesonderten Oxalsäure bis 50 Proc. von jenem des Traubenzuckers betragen (Wehmer, C. 97, 768; Kostytschew, Bot. 20, 327); andere Rassen hinwiederum sondern grössere Mengen Oxalsäure nur bei Gegenwart von Ammoniumsalzen ab, nicht aber bei der von Calciumsalzen (Emmerling, Chz. 27, R. 114).

Eine sehr bemerkenswerthe Oxydationsgährung ist die sogen. Citronensäure-Gährung, die durch die Schimmelpilze Citromyces Pfefferianus und Citromyces glaber, deren Sporen in der Luft vorkommen, eingeleitet wird, bei 10 bis 12° nur sehr allmählich, bei 15 bis 20° aber viel rascher fortschreitet, und unter starkem Verbrauche von Sauerstoff (20 Liter auf 100 g Glykose) den Traubenzucker gemäss der Gleichung $C_6H_{12}O_6 + 3\,O = 2\,H_2O + C_6H_8O_7$ in Citronensäure überführt. Man erhält von dieser bis 50 Proc. des Zuckers, und 10 bis 12, ja selbst 20 Proc. der Lösung; durch fremde Säuren, namentlich schon durch Spuren Mineralsäuren, wird jedoch die Entwickelung dieser Pilze sogleich unmöglich gemacht, ebenso auch durch das Vorhandensein anderer Gährungserreger, z. B. Hefen, Milch- und Buttersäure-Bacterien. Dagegen begünstigen kleine Mengen Chloride das Gedeihen der Pilze, und in Gegenwart von kohlensaurem Calcium werden andauernd reichliche Mengen von Calciumcitrat abgeschieden (Wehmer, C. r. 117, 332; Chz. 17, 1180; Bot. 11, 333). Die sehr verbreiteten Schimmelpilze Penicillium luteum und Mucor pyriformis (der sich häufig auf faulendem Obste vorfindet) bewirken

bei geeigneter Temperatur und bei lebhaftem Luftzutritte in jüngeren Culturen ebenfalls Citronensäuregährung, erzeugen aber auch unter günstigen Umständen kaum mehr als 3 bis 4 Proc. Säure (Wehmer, Ch. 21, 381 und 1022).

Die in neuerer Zeit von mehreren Forschern vertretene Ansicht, dass alle die geschilderten Oxydationsgährungen besonderen, von den Mikroben ausgeschiedenen Enzymen, den sog. Oxydasen, zuzuschreiben seien, ermangelt keineswegs der Wahrscheinlichkeit, ist aber bisher nur für eine Art Essigsäure-Bacterien (s. oben) bestimmt bewiesen, wenngleich die Oxydasen, die Schönbein zuerst beobachtete (J. pr. I, 67, 496 und 89, 323; P. 75, 357), im Pflanzen- wie im Thierreiche jedenfalls allgemein verbreitet sind. Da auf ihre Functionen später nochmals zurückzukommen sein wird, sei zunächst nur erwähnt, dass sie sich nach Bertrand (C. r. 120, 266; 121, 166; 122, 1132), Lindet (C. r. 120, 370), Lintner (Bot. 16, 129), Grüss (L. J. 25, 385), Cornu (J. ph. VI, 10, 342), Aso (C. 1902b, 1419), und Anderen, theils als Zymogene, theils frei und oft gleichzeitig in mehreren Modificationen, in fast allen wachsenden pflanzlichen Organen vorfinden, in Wurzeln, Sprossen, Blättern, Blumenblättern, und Früchten, nach Rey-Pailhade (C. r. 121, 1162) auch in Samen, und dass sie u. a. auch die Dunkelfärbung der ausgepressten Säfte von höheren und niederen Pilzen bewirken (Bourquelot und Bertrand, C. r. 121, 783; Tolomei, C. 96, 777), sowie die von Trauben (Martinand, C. r. 120, 502), Aepfeln und anderen Obstarten (Lindet, Bl. III, 13, 277), Zuckerrüben (Bertrand, C. r. 122, 1215 und Bl. Ass. 14, 21; Gonnermann, Z. 48, 360; Epstein, Chz. 23, R. 252; Reinke, Chz. 26, 924), und Zuckerrohr (Raciborski, Chz. 22, R. 160); doch ist Näheres über das Wesen ihrer Wirksamkeit noch kaum bekannt (Behrens, C. 98b, 1028) und das wenige Bekannte nicht stets leicht erklärbar, wie z. B. die von Hunger beobachtete Thatsache, dass im wachsenden Zuckerrohre Oxydase nur in jenen Theilen vorhanden ist, in denen kein reducirender Zucker angehäuft wird (D. Z. 26, 1534).

Im Thierreiche ist das allgemeine Vorkommen verschiedener, und auch verschiedener Wirkungen fähiger Oxydasen ebenfalls mit Sicherheit nachgewiesen; Spitzer (C. 94b, 954; Pf. 60, 303 und 67, 615), Salkowski (C. 95, 284), Gérard und Abélous (Chz. 23, 1076; 24, 688), und Andere fanden sie in Milz, Leber, Niere, Pankreas, und Muskelfleisch auf, während Portier (Chz. 22, R. 88; C. 98b, 669), Bach (C. r. 124, 951), und Bourquelot (J. ph.

VI, 5, 465) glauben, dass sie nur in den Blutkörperchen vorhanden seien, aber weder im Serum, noch in den lebenden Geweben. Die Natur dieser Oxydasen ist jedenfalls sehr mannigfaltig (JACOBY, C. 99b, 559; POHL, C. 96b, 1122), doch ist es fraglos, dass einige unter ihnen auch den Traubenzucker direct zu oxydiren vermögen; genauere Angaben hierüber liegen aber nicht vor. Nach BACH und BATTELLI (C. r. 136, 1351) handelt es sich angeblich um ein theils gleichzeitiges, theils abwechselndes Zusammenwirken von Oxydasen und anderen Enzymen, indem die letzteren aus der Glykose Kohlensäure abspalten, die ersteren aber die verbleibenden Reste des Molecüles völlig zu Wasser verbrennen.

Sonstige Spaltpilzgährungen. Ausser den angeführten Gährungsvorgängen sind noch eine grosse Anzahl anderer, zumeist durch Schizomyceten verursachter bekannt, über deren Mehrzahl es jedoch noch an eingehenden Arbeiten fehlt; da indessen so viel feststeht, dass zahlreiche Spaltpilze, je nach der Reaction der Lösungen, und je nachdem sie aërob oder anaërob gedeihen, ganz verschiedene Producte, oder die gegebenen mindestens in ganz verschiedenen Mengenverhältnissen liefern können (DUCLAUX, C. 96, 122), so haben die nachstehenden Beobachtungen häufig nur einen recht bedingten Werth.

Es ergeben z. B.: Die Bacterien der Fäces Propion-, Essig-, und etwas Ameisensäure (BRIEGER, H. 8, 306; 9, 443). Bac. boocopricus (aus Kuhkoth) Alkohol, wenig Bernsteinsäure, und viel d-Milchsäure (EMMERLING, B. 29, 2727). Bac. aethaceticus und Bac. aethacetosuccinicus, die im Schafmiste vorkommen, Alkohol, Essigsäure, Bernsteinsäure und Ameisensäure, welch' letztere sich bei Luftabschluss anhäuft, bei Luftzutritt aber in Kohlensäure und Wasserstoff zerfällt (FRANKLAND und FOX, N. 60, 187 und 65, 213; FRANKLAND und FREW, N. 65, 82; C. 93, 47). Die sehr veränderlichen Mikroben des Dünndarmes, wie Bac. ilei und Bac. coli communis, wechselnde Mengen von Milchsäure (bis 50 Proc.), Alkohol, höheren Alkoholen, Kohlensäure und Wasserstoff (12 bis 18 Proc.), Ameisen-, Essig-, und Bernsteinsäure (NENCKI und SIEBER, C. 91b, 387; FREY, C. 90, 833; SMITH, C. 92, 634; KIESSLING, C. 95b, 936; PROSKAUER, C. 97, 329; PENNINGTON und KÖSEL, Am. 22, 556; HARDEN, Chz. 25, 353). Der Bac. typhosus Milchsäure, bis 17 Proc. Ameisensäure, aber keine Gase (PROSKAUER a. a. O.; PAKES, Chz. 25, 353). Die Pneumonie-Bacillen, deren einer identisch mit Bac. aërogenes lactis sein soll (?), Alko-

hol, etwas höhere Alkohole und Ameisensäure, viel Essigsäure und Milchsäure, Bernsteinsäure, und Wasserstoff (BRIEGER a. a. O.; FRANKLAND, N. 63, 136; GRIMBERT, C. r. 121, 698 und 131, 1424; FREY, C. 90, 833; EMMERLING, B. 33, 2477). Die Diphtherie-Bacillen Ameisen-, Milch-, und Bernsteinsäure (DZIERZGOWSKI, C. 92 b, 928). Die Bacillen des Rauschbrandes normalen Butylalkohol und normale Buttersäure (NENCKI und SIEBER, M. 10, 532). Die Bacillen des malignen Oedems Alkohol, Ameisen-, Butter-, und Milchsäure (KERRY und FRÄNKEL, M. 11, 269). Die Bacillen des Puerperalfiebers Buttersäure, Kohlensäure, und Wasserstoff (ARLOING, C. r. 101, 820). Der Bac. strumitis Milch- und Bernsteinsäure (KUNZ, M. 9, 363). Die Bacillen des Milzbrandes viel Essigsäure, höhere flüssige Fettsäuren, Milchsäure, und Kohlensäure (NAPIAS, Chz. 24, R. 150).

Es liefern ferner: Amylobacter aethylicus (aus Gartenerde) viel Alkohol, Aldehyd, und d-Milchsäure (DUCLAUX, C. 96, 122). Amylobacter butylicus Alkohol, Propylalkohol, viel Butylalkohol, Aldehyd, Essig- und Buttersäure, Kohlensäure, und Wasserstoff (DUCLAUX a. a. O.). Bac. orthobutylicus (aus dem Erdboden) bis 20 Proc. normalen Butylalkohol, etwas Isobutylalkohol, Buttersäure, Essigsäure, Kohlensäure, Wasserstoff, und, wie es scheint, etwas l-Milchsäure (GRIMBERT, Chz. 17, R. 169). Bac. amylocymicus Alkohol, Amylalkohol, Essigsäure, Buttersäure, Kohlensäure, und Wasserstoff (PERDRIX, Chz. 15, R. 254). Bac. suaveolens Alkohol, Aldehyd, Ameisensäure, Essig-, Butter-, Valeriansäure, und Aether letzterer Säuren (SCLAVO und GOSIO, C. 91 b, 253). Bac. tartricus (aus Weinstein) Essigsäure, Milch- und Bernsteinsäure, Alkohol, Kohlensäure, Wasserstoff, und Acetyl-Methyl-Carbinol, $CH_3.CO.CHOH.CH_3$ (GRIMBERT und FICQUET, J. ph. VI, 7, 97; C. r. 132, 706). Bac. roseus vini (aus verdorbenem Wein) Essig-, Butter-, Bernstein-, und Milchsäure, anfangs auch Dioxyaceton (BORDAS und JOULIN, C. r. 126, 1050 und 1291). Die Bacillen der Gerbbrühen viel Propion-, sowie Milch- und Buttersäure (ANDREASCH 1897). Die im Erdboden, Wasser, u. s. f. weit verbreiteten Varietäten des Bac. thermophilus, die noch bei 55 bis 70° gut gedeihen, trockene Wärme stundenlang bis 150°, und feuchte in Sporenform bis 100° vertragen, Butylalkohol, Fettsäuren, Milchsäure, Kohlensäure und Wasserstoff (RABINOVIC, C. 95 b, 165; CAMBIER, Chz. 21, R. 85; MICHAELIS, C. 1900, 562; LAXA, Z. B. 22, 379), u. s. f.

Einige Spaltpilze lassen bedeutende Mengen Gase entstehen,

die meistens aus wechselnden Antheilen Kohlensäure und Wasserstoff zusammengesetzt sind, zuweilen aber auch nicht unbedeutende Procentsätze Methan enthalten (TAPPEINER, Pf. 49, 477; KLEIN, Chz. 30, R. 17; CONRAD, C. 97, 1028). Die Gase zeigen bis 95 Proc. Wasserstoff-Gehalt bei Bac. corticalis aus Fichtenrinde (HAENLEIN, D. 275, 209), 64 bis 77 Proc. bei Bac. aromaticus aus Käse, Bac. gasoformans, und einigen Varietäten Bac. coli (BENNET, Am. 18, 157; PAMMEL, Chz. 21, R. 5; LEMBCKE, C. 97, 114), und 25 bis 50 Proc. bei Bac. brassicae acidae aus Sauerkraut (CONRAD a. a. O.), Bac. levans aus Sauerteig (LEHMANN, Chz. 18, R. 97 WOLFFIN, Chz. 18, R. 276), Bac. furfuris aus Kleienauszug (WOOD und WILCOX, C. 97 b, 370), Bac. carotovorus aus faulen Möhren (JONES, C. 1901, 588), und einigen Arten Bac. lactis aërogenes (EMMERLING, B. 32, 1096).

Bei einer ganzen Anzahl Spaltpilzgährungen treten Farbstoffe auf; ihre Bildung ist aber in hohem Maasse von Natur und Züchtung der ohnehin meist sehr veränderlichen Varietäten abhängig (NEUMANN, Chz. 21, R. 226), ferner von der Beschaffenheit des Nährbodens und der An- oder Abwesenheit gewisser Salze oder Säuren (GESSARD, C. 92, 635; KUNTZE, Chz. 24, R. 161; CHRISTOMANOS, C. 1901, 907), vom Luftzutritte (PRINSEN-GEERLIGS, Chz. 19, 1311), von der Menge des vorhandenen Zuckers (WOOLLEY, Chz. 23, R. 259; AUERBACH, Chz. 22, R. 46), und von symbiotischen Erscheinungen (KRAUSE, C. 1900 b, 392); auch gehen Wachsthum und Farbstoffbildung keineswegs stets parallel (WOOLLEY, a. a. O.). Die oft prächtigen Nüancen der, ihrer Natur nach so so gut wie unerforschten Farbstoffe sind sehr mannigfaltig, z. B. blutroth bei Micrococcus prodigiosus, rostroth bei Bac. ferrogineus (KULLMANN, Chz. 22, R. 283), goldroth mit grünlichem Glanze bei Bac. fuchsinus (BOEKHOUT und DE VRIES, Chz. 22, R. 216), rosenroth bei Bac. mesentericus ruber, hellrosa bei Bac. lactorubefaciens (GRUBER, Chz. 26, R. 144), braun bei Bac. mesentericus fuscus, blau bei Bac. cyanogenus, violett bei Microc. violaceus, hellgelb bei Bac. chrysogloia, orangegelb bei Bac. aurantiacus, grün bei Bac. viridans, u. s. f.

Eigenthümliche aromatische Stoffe treten ebenfalls zuweilen auf, z. B. ein intensiv nach Moschus riechender bei den Spaltpilzen des sog. Moschusflusses der Laubbäume (LUDWIG). Dass einige Spaltpilze Pektinstoffe aussondern sollen (BATTUT, S. ind. 32, 285), ist als unwahrscheinlich anzusehen; dagegen lässt sich für die Abscheidung von Schwefelkohlenstoff auf das

analoge Verhalten eines höheren Pilzes hinweisen, des von WENT auf javanischem Bambus- und Zuckerrohr entdeckten Schizophyllum lobatum, der besonders bei Luftabschluss Alkohol, viel Kohlensäure, und merkliche Mengen Schwefelkohlenstoff producirt (Bot. 14, 158).

Zahlreich ist die Classe der Leuchtbacterien, z. B. Photobacterium Pflügeri, Fischeri, phosphorescens, luminosum, balticum, indicum, javanense, u. s. f., die meist auf Seefischen vorkommen, den Traubenzucker in Gegenwart von Nährstoffen, bei nicht zu niedriger Temperatur und reichlichem Sauerstoffzutritte, unter lebhafter Lichtentwickelung vergähren, und dabei gleiche Theile Kohlensäure und Wasserstoff entwickeln, die jedoch vermuthlich erst durch Zersetzung primär gebildeter Aldehyde oder Aldehydartiger Körper entstehen (BEYERINCK, C. 89, 81 und 91, 225; EYKMAN, C. 93, 104). DUBOIS (C. r. 123, 653) schreibt das Leuchten der Wirkung eines besonderen Enzymes „Luciferase“ zu, nach BEYERINCK enthalten aber nur einige Mikroben ein solches, und zwar in unlöslicher, an den Zellkörper gebundener Form, während die anderen durch „Katabolismus“, d. h. direct durch Thätigkeit des lebenden Protoplasmas eingreifen sollen (C. 1901, 587).

Ob auch die von HORACE und HORTON (Bl. Ass. 11, 529; Am. 16, 809) beobachtete, mit starker Gasentwickelung verbundene angebliche Gährung höchst concentrirter Glykosesyrupe Spaltpilzen zuzuschreiben sei, ist nicht bekannt.

Wesen der Gährung. Ueber Ursache und Verlauf der Gährung, besonders der alkoholischen, als der bestbekannten, sind zahlreiche Theorien aufgestellt worden, von denen hier nur die wichtigsten, der Neuzeit angehörigen, und auch diese nur in Kürze erwähnt werden können.

LIEBIG fasste die Gährung als eine moleculare Bewegung auf, die ein in chemischer Zersetzung begriffener Körper auf andere Stoffe, deren Elemente nicht sehr fest zusammenhängen, übertrage. Sobald indessen die Hefe als lebende Pflanze erkannt war, konnte man weder sie selbst, noch ihre wesentlichen Bestandtheile, z. B. das Eiweiss, weiterhin als in Zersetzung begriffen ansehen; auch gelang es weder eine analoge Spaltung des Zuckers durch andere leicht zersetzbare Stoffe, z. B. Ammoniumnitrat oder Hydroperoxyd, zu bewirken (DUMAS), noch glückte es, wie bereits erwähnt, TRAUBE, BERTHELOT, CL. BERNARD, HOPPE-SEYLER, SCHÖNBEIN, und anderen Forschern, das von ihnen ver-

muthete Gährung-verursachende Enzym der Hefe wirklich darzustellen. In Folge dessen vermochte sich LIEBIG's Lehre gegen PASTEUR's, auf zahlreiche gründliche Versuche gestützte Fermenttheorie, nicht auf die Dauer zu behaupten. PASTEUR ging bei der Erklärung der Ursache der alkoholischen Gährung von der Annahme aus, dass alle Pflanzen, demnach auch die niederen Pilze, zu ihrem Leben Sauerstoff bedürften; nur eine einzige Gruppe niederer Pilze zeige in dieser Richtung ein besonderes Verhalten: denn während alle anderen Pilze bloss freien Sauerstoff benutzen könnten, sollen die Hefenpilze, die ebenfalls bei Zutritt freien Sauerstoffes am kräftigsten gedeihen, bei Mangel an diesem auch gewissen leicht zersetzbaren organischen Verbindungen deren gebundenen Sauerstoff zu entziehen, und auf dessen Kosten zu leben vermögen; indem nämlich von den beiden Hauptquellen lebendiger Kraft, Spaltung und Oxydation, die eine (die Oxydation) bei Mangel an freiem Sauerstoffe versiege, müsse die andere (die Spaltung) desto energischer ausgenutzt werden, falls das Leben der Zellen erhalten bleiben solle. Es ergiebt sich hieraus, dass die Hefenzellen jedesmal dann Gährung erregen müssen, wenn es ihnen an freiem Sauerstoffe mangelt; und da die Hefe während der Gährung wächst und sich vermehrt, so wäre diese nur das Resultat des Stoffwechsels der Hefenpilze, demnach ein rein physiologischer Vorgang.

Es sei hier sogleich bemerkt, dass die von BUCHNER bewiesene Existenz der Zymase als solche nicht, wie es manchen Forschern erschien, in unlösbarem Widerspruche mit der PASTEUR-schen Theorie gestanden wäre, sondern sich recht wohl mit ihr hätte vereinbaren lassen; denn da die Gährung an das Vorhandensein der Zymase geknüpft, dieses aber vom Dasein der Hefe abhängig ist, so hätte es genügt, überall an Stelle der von PASTEUR vorausgesetzten unmittelbaren Thätigkeit oder Beeinflussung der Hefe eine mittelbare, die Zymasebildung betreffende, anzusehen. Thatsächlich versuchten auch DUCLAUX (C. 1900b, 54) und MAZÉ (C. r. 128, 1608; C. 1902b, 459) eine derartige modificirte PASTEUR'sche Theorie aufzustellen: Während des normalen aërobiotischen Lebens soll der Athmungs-Quotient der Hefe, d. i. das Verhältniss des eingeathmeten Sauerstoffes zur ausgeathmeten Kohlensäure = 1 sein, indem der von der Zymase erzeugte Alkohol sofort zur Entwickelung der Zellen weiter verbraucht, also etwa zu Aldehyd oxydirt wird, der sich dann zu Zuckerarten condensirt; hierbei mögen Oxydasen mitwirken, denen auch GRÜSS

eine gewisse Rolle zuschreibt (C. 1901 b, 364). Sowie jedoch die Hefe anaërobiotisch leben muss, verstärkt sie, im nämlichen Maasse wie sich die Sauerstoff-Reserven der Zellen erschöpfen, die Zymase-Production, und sondert nur Kohlensäure ab, aber nicht mehr durch Athmung, sondern durch Zuckerzersetzung, und ferner auch Alkohol, zu dessen weiterer Verbrennung es ihr an Sauerstoff fehlt.

Die eigentliche Schwäche dieser abgeänderten Theorie ist jedoch die nämliche wie die der ursprünglichen Pasteur'schen: sie identificirt, strenge genommen, ganz allgemein Gährung und Anaërobiose, und zwar in einer Weise, die thatsächlich nur etwa bei einigen Spaltpilzen zutrifft (Smith, Chz. 19, R. 222); dass sie aber, wie in anderen, so auch in diesem wesentlichsten Punkte dem Experimente nicht Stand hält, ist Pasteur von Anfang an entgegengehalten worden. Nach Berthelot ist schon das Pasteur'sche Princip zu bestreiten, da jede lebende Zelle gleichzeitiger Sitz oxydirender und reducirender Wirkungen ist, deren eine oder andere überwiegen, und den aëroben oder anaëroben Charakter bedingen, nie aber völlig alleinherrschend werden kann; diese Ansicht äusserte noch neuerdings auch Duclaux (C. 96, 656), isolirte aus der Hefe ein reducirendes Enzym, das er für identisch mit dem sogen. Philothion Rey-Pailhade's hält (C. 88, 1085 und 94, 172; C. r. 121, 1162; s. Cossettini, C. 1901, 789), und erklärte hieraus das gleichzeitige Auftreten von Reductions- und Oxydations-Producten, das Pasteur, und seiner Theorie gemäss auch Nencki (C. 87, 772), mit Hülfe der durch die Hefe bewirkten Sauerstoff-Entnahme aus dem Zucker deuteten. Bereits Berthelot zeigte aber auch, dass die Gährungsproducte fast genau dieselbe Menge Sauerstoff enthalten wie das Gährungsmaterial, so dass die Hefenzellen aus diesem keinen oder nur sehr wenig Sauerstoff aufgenommen haben können (C. r. 88, 18), und Schützenberger und Destrem bestätigten dies (C. r. 88, 287). Es hört ferner, obwohl die Hefe eine Zeit lang bei Luftabschluss bestehen kann (Hoppe-Seyler, H. 8, 214), sobald dieser länger andauert, erst die Vermehrung und das Wachsthum, dann aber auch die Lebensfähigkeit der Hefe auf, selbst wenn noch viel überschüssiger Zucker vorhanden ist, gebundener Sauerstoff also nicht mangelt (Durin, Bl. Ass. 6, 239 und C. 90, 90; Thylmann und Hilger, C. 89, 260; Iwanowsky, C. 94 b, 635). Was aber den freien Sauerstoff betrifft, — und zwar abgesehen von höheren Drucken, die sich nach Brown (B. 5, 485), Bert (C. r. 1875,

1579), REGNARD (C. 98, 745), und MELNIKOFF (Chz. 22, R. 328) stets als nachtheilig erwiesen —, so wurden die wenigen, mit den PASTEUR'schen übereinstimmenden Versuche und Folgerungen, z. B. die von DUMAS (A. ch. V, 3, 81), sowie von GILTAY und ABERSON (Bot. Jahrb. 26, 543), durch NAEGELI und DUCLAUX als fehlerhaft erwiesen (Bl. Ass. 14, 1144), während die grosse Mehrzahl der Forscher fand, dass Anwesenheit, ja selbst fortgesetzte lebhafte Zufuhr von Sauerstoff, die Gährung nicht nur nicht hindere (wie dies PASTEUR's Theorie offenbar erwarten liesse), sondern sie im Gegentheil begünstige und beschleunige (NAEGELI; BÉCHAMP, C. r. 88, 430; POIRIER-POLÉMA, J. fabr. 30, 41 und Z. 29, 1075; HOPPE-SEYler, C. 82, 641; BUCHNER, H. 9, 380; DURIN, C. 90, 90; SCHÜTZENBERGER, C. r. 98, 1061; BROWN, C. 97, 871; PRIOR, C. 95b, 1100); einige Versuchsansteller, wie CHUDIAKOW (L. J. 23, 333 und 391) und BROWN (N. 70, 45), kamen zu dem, von anderen, wie VAN LAER (Bl. B. 8, 251) und BUCHNER und RAPP (Biol. 37, 82; B. 29, 1983), wieder bestrittenen Schlusse, dass die Wirkung des Sauerstoffes überhaupt keine constante sei, sondern in hohem Grade von der Gesammtheit der Gährungsbedingungen abhänge; BEYERINCK endlich war der Meinung (C. 93b, 637 und 690; 94, 963), dass die Hefe zwar weder obligat anaërobiotisch sei (wie z. B. Granulobacter butyricum), noch facultativ anaërobiotisch (wie z. B. die Milchsäure-Bacterien), wohl aber temporär anaërobiotisch: sie lebe also ohne Sauerstoffzutritt nur bei Vorhandensein einer in den Zellen gebundenen Sauerstoff-Reserve, und müsse diese, sobald eine gewisse Anzahl Zelltheilungen erfolgt ist, erneuern; dies geschehe durch einen Transport des Gährungserregers an die Oberfläche der gährenden Flüssigkeit, und zwar vermöge der, bei der Gährung stattfindenden Gasentwickelung, deren physiologische Bedeutung sich auf diese Weise erkläre.

Nach VAN LAER (Bl. B. 7, 100 und 8, 251; Chz. 17, R. 264), dessen Ansichten sich vielfach auch die ELION's anschliessen (Ö. 23, 401), sollte ein grosser Theil der obigen, gegen PASTEUR's Lehren vorgebrachten Einwände auf Missverständnissen beruhen, sowie auf der Verwechselung des sogenannten Gährungsvermögens (d. i. des Verhältnisses zwischen zersetztem Zucker und gebildeter Hefe), mit der sogen. Gährungsenergie (d. i. der in der Zeiteinheit zersetzten Zuckermenge), die aber freilich beide keine Constanten sind, sondern von Natur und Alter der Hefe, sowie von äusseren Umständen (Temperatur, Bewegung der Lösung, Anwesenheit

Stickstoff- und Phosphor-haltiger Nährstoffe, ...) in hohem und wechselndem Grade, und in einer, für die einzelnen Hefenvarietäten sehr charakteristischen Weise abhängen, und daher nur unter stets genau gleichbleibenden Bedingungen bestimmt werden dürfen. Nach VAN LAER vermag die Gährung stattzufinden: 1. mit Neubildung von Hefe; das Gährungsvermögen ist hierbei desto grösser, je weniger Sauerstoff vorhanden ist (denn die Hefe kann grössere Mengen Traubenzucker verarbeiten, wenn sie ihn nur in Alkohol und Kohlensäure zu zerlegen, aber nicht weiter zu oxydiren braucht), die Gährungsenergie aber desto bedeutender, je reichlicher der Luftzutritt erfolgt; stets wird nur ein, durch die Umstände bedingtes Maximum an Hefe gebildet, der aber immer eine hohe Gährungsenergie zukommt; 2. ohne Neubildung von Hefe; hierbei werden durch reichliche Luftzufuhr das Gährungsvermögen und die Gährungsenergie erheblich gesteigert. Nach CHUDIAKOW (a. a. O.), BROWN (N. 70, 45), DUCLAUX (Bl. Ass. 13, 851; 14, 1132), KORFF (Chz. 22, R. 235), O'SULLIVAN (Chz. 23, R. 237), IWANOWSKI und OBRASTZOW (Chz. 25, R. 157), und ELLIESEN (Chz. 25, R. 201) hat zwar VAN LAER mit Recht die Unterscheidung zwischen Gährungsvermögen und Gährungsenergie wieder schärfer betont, die einfachen und bestimmten Gesetzmässigkeiten aber treffen thatsächlich nicht in der von ihm vermeinten Weise zu, so dass auch hier die positiven Ausführungen zu erheblichen Zweifeln Anlass geben müssen.

Von allen den erwähnten Theorien, ursprünglichen wie abgeänderten, entspricht indessen nach den Untersuchungen von JODLBAUER (Z. 38, 308), A. MAYER, BUCHNER und RAPP (a. a. O.), IWANOWSKI (Chz. 20, 900 und 27, R. 74), und DUCLAUX (Bl. Ass. 14, 1144), keine der Wahrheit, der Sachverhalt liegt vielmehr so, dass Sauerstoffzutritt allein für die Vermehrung der Hefe, — nach HANSEN (Chz. 26, R. 329) speciell für die Sporen-, nicht für die Sprossen-Bildung —, nöthig und förderlich, für die eigentliche Gährwirkung aber völlig gleichgültig ist. Gelegentliche Wahrnehmungen dieser Art machten schon PASTEUR und TRAUBE, ohne jedoch die richtigen Folgerungen zu ziehen; JODLBAUER aber sprach sich klar dahin aus, dass, seinen Versuchen gemäss, die Gährwirkung an sich freien Sauerstoffes nicht bedürfe, vielmehr ebenso rasch und intensiv auch im Strome eines indifferenten Gases, z. B. des Wasserstoffes, erfolge, jedoch, da in diesem keine Vermehrung möglich ist, natürlich nur so

lange, als noch eine genügende Zahl lebenskräftiger Hefenzellen vorhanden bleibt.

Durch Zufuhr freien Sauerstoffes wird also die Gährwirkung als solche weder gefördert, wie Pasteur's Gegner angaben, noch unterdrückt, wie Pasteur selbst behauptete; einen schlagenden Beweis hierfür lieferten die, von Giltay und Aberson (a. a. O.) sowie Buchner und Rapp (Biol. 37, 82) bestätigten Beobachtungen Iwanowsky's über Oberflächencultur, denen gemäss Hefe, in dünner Schicht auf porösen Thonplatten ausgebreitet, nur zur Hälfte in Zuckerlösung eintauchend, und von dieser nur befeuchtet, aber nicht bedeckt, trotzdem kräftige Gährung bewirkt (Ö. 24, 216). Liegt aber die Ursache der Gährung nicht im Mangel an freiem Sauerstoff, so müssen zweifellos Pasteur's Theorien endgültig aufgegeben werden, und ebenso ihre Modificationen, unter denen besonders noch jene Brefeld's und Traube's zu erwähnen sind. Entgegen Pasteur und Béchamp (C. r. 65, 1036), welcher Letztere Alkohol und Kohlensäure als die, den normalen Stoffwechsel der Hefe begleitenden Excretionsproducte ansah, behauptete Brefeld (L. J. 1876, 308), die Gährung sei überhaupt kein physiologischer Vorgang, sondern ein pathologischer: Die Hefe könne nämlich ohne freien Sauerstoff überhaupt nicht leben, und die Gährung sei daher ein krankhafter, von stetiger Abnahme der Lebensenergie begleiteter Process. Dieser Angabe widersprechen jedoch, ausser den oben angeführten Versuchen, noch die zu ihrer besonderen Prüfung von Naegeli angestellten, die, übereinstimmend mit jenen Pasteur's, Béchamp's, Schützenberger's, und Anderer, ergaben, dass Gährthätigkeit die Vermehrung und Entwickelung der Hefenzellen nicht schwächt, sondern fördert, dass die Hefe desto besser gedeiht, je intensiver die Gährung ist, und dass im Grossen und Ganzen die Menge des vergohrenen Zuckers zu der der wirkenden Hefe in geradem Verhältnisse steht; auch Mach und Portele fanden (L. V. 41, 261), dass der Beginn der Gährung stets mit einer besonders lebhaften und starken Vermehrung der Hefenzellen verbunden ist, und zwar bei relativ kleiner Zuckerzersetzung und Alkoholbildung, während späterhin diese zunehmen und die Neubildung von Hefe in den Hintergrund tritt. — Die Ansichten Pasteur's und Brefeld's zu vereinigen, suchte Traube (B. 7, 1767); nach ihm vermehrt sich zwar die Hefe nicht ohne freien Sauerstoff, entwickelte Hefe aber lebt auch ohne solchen in sonst geeigneten Medien fort, und man muss hieraus folgern, dass die Gährwirkung

wesentlich an bestimmte vitale Functionen geknüpft sei. Die Beobachtung TRAUBE's ist allerdings richtig, denn wie zahlreiche Versuche von BERTHELOT (C. r. 88, 103), BOUSSINGAULT (C. r. 91, 373), NENCKI (Pf. 33, 1), und Anderen zeigen, kann die Hefe, bei schon hinreichend vorhandener Gährthätigkeit, in Medien aller Art, sogar im luftverdünnten oder luftleeren Raume weiter vegetiren, sofern und so lange diese nur sonst die nöthigen Existenzbedingungen bieten; der Schlussfolgerung aber widersprechen vielerlei experimentelle Ergebnisse von PASTEUR, SCHÜTZENBERGER und DESTREM (C. r. 88, 593), und TRAUBE selbst (B. 8, 1384), aus denen hervorgeht, dass die Zuckerzersetzung weder mit der Vermehrung, noch mit dem Wachsthum, noch mit der Entwickelung der Hefe in unmittelbarem und proportionalem Zusammenhange steht.

Alle derartigen Schwierigkeiten und Widersprüche suchte NAEGELI (1879) durch Aufstellung einer neuen Gährungstheorie zu lösen, die er als molecular-physikalische bezeichnete; nach ihm besteht die Gährung in der Uebertragung von Bewegungszuständen der Atome, Atomgruppen, und Molecüle verschiedener, das lebende Plasma zusammensetzender Verbindungen (die selbst hierbei chemisch unverändert bleiben), auf das Gährungsmaterial, wodurch das Gleichgewicht in dessen Molecülen gestört, und ihr Zerfall veranlasst wird. Die verschiedene Organisation, Mischung, und Bewegung des lebenden Plasmas bedingt die verschiedenen Gährungsvorgänge, die also weder durch wechselnde chemische Zersetzungen im Sinne LIEBIG's, noch durch Sauerstoff-Hunger im Sinne PASTEUR's, u. s. f., bewirkt werden. Als Vorzüge dieser seiner Theorie betrachtete NAEGELI hauptsächlich folgende: 1. Sie versetzt die Gährungsursache in das Innere der Zellen, macht also begreiflich, dass die Gährung an die Gegenwart der Zellen geknüpft ist. 2. Sie lässt die Gährungsursache noch über die Zelle hinaus (etwa $^1/_{50}$ mm weit) auf die umgebende Flüssigkeit wirken, und erklärt so auch die Entstehung von Nebenproducten, z. B. des Essigesters, der sich nur bilden könne, wenn die alkoholische und die Essig-Gährung zugleich verlaufen, also Essigsäure und Alkohol in statu nascendi an dem nämlichen Punkte zusammentreffen, was nur ausserhalb der Zelle möglich ist. 3. Sie erklärt den nachtheiligen Einfluss fremder Fermente auf die Hefe, denn wenn jene durch energische Thätigkeit einen bestimmten Schwingungszustand in der Lösung erregen, so wird dieser auf den, gleichzeitig vorhandenen anderen Fermenten ent-

sprechenden, nicht ohne schädigende Wirkung bleiben. 4. Sie lässt es verständlich erscheinen, dass die Gährung durch Zusatz zahlreicher Stoffe gestört oder unterdrückt wird, indem es sich hierbei offenbar um Störungen oder Unterdrückungen des normalen plasmatischen Bewegungszustandes handelt.

Trotz dieser recht anschaulich klingenden Darlegungen hat sich aber NAEGELI's Theorie nicht als entwickelungsfähig, und noch weniger als fruchtbar bewährt, da die Beibringung positiver Beweise nicht gelang, die sonstigen Stützen aber allmählich, theils indirect, theils direct, als unhaltbar aufgezeigt wurden. So z. B. wirken Zusätze meistens einfach dadurch, dass sie chemische Veränderungen verursachen, z. B. Fällungen der Albuminate, wie Alkohol und Metallsalze (MANN, Chz. 95, 93), oder tiefergreifende Zersetzungen, wie Säuren und Halogene; nach LOEW (Pf. 40, 437; B. 23, 3203; Chz. 22, 351) kommt vielleicht auch die „labile Aldehydnatur" des lebenden Eiweisses in Frage, der gegenüber sich alle Stoffe als schädlich erweisen, die Aldehyd- und Keton-Gruppen binden oder zerstören, wie Hydroxylamin, Hydrazin, Blausäure, u. s. f., oder wie Kupfer- und Silber-Verbindungen. Was die Gegenwart fremder Fermente anbelangt, so bestätigte HAYDUCK zwar, entgegen MAYER (B. 16, 257), dass speciell die Hefe durch Spaltpilze nachtheilig beeinflusst wird (C. 86, 729), indem die Vermehrung stockt, während die Gährthätigkeit der einmal vorhandenen Hefenzellen unvermindert fortdauert; auch wirken nach VAN HALL (C. 1903, 50) und THIBAUT (C. 1903, 243) nicht selten die Gährungsproducte einer Hefenart auf eine andere wie Giftstoffe, also in minimaler Menge anreizend, in grösserer störend und hemmend; im Allgemeinen aber liegt keinerlei Grund vor, ausschliesslich enantobiotische Wirkungen anzunehmen, vielmehr kommen zweifellos auch symbiotische vor, indem sich z. B. die Thätigkeit eines Fermentes für die eines anderen günstig erweist, oder zwei Fermente eine gegebene Zuckerlösung rascher und vollständiger vergähren, als jedes einzelne für sich allein (GARRÉ, C. 87, 1508; NENCKI, C. 92, 537; BEYERINCK, C. 93, 620). Durch solche Symbiosen, die zwischen verschiedenen Hefen, Hefen und Bacillen, u. s. f., stattfinden können, und die zuweilen Producte entstehen lassen, die keines der Fermente für sich allein hervorbringt, kommen zweifellos auch Geschmack und Bouquet (reines und fehlerhaftes) vieler Gährungsproducte zu Stande (NENCKI. C. 92, 537), z. B. der Biere und Weine (PASTEUR; HANSEN; MÜLLER-THURGAU, Chz. 19, 1593 und C. 99b, 916; KAYSER, Bl.

Ass. 14, 209; LINDNER, C. 96b, 273), der Obstweine (JACQUEMIN, C. r. 125, 114), des Sauerkohles (WEHMER, C. 1903b, 678), der Molkereiproducte und Käse (JACQUEMIN, C. r. 111, 56; BAIER, Ö. 24, 612; WEIGMANN, C. 96b, 112; 97, 391; 98b, 897; CONN, C. 97, 636 und 1245; 98b, 51; EPSTEIN, Chz. 27, R. 390), des Heues (BIAL, C. 1903, 50), u. s. f.; nöthig aber, wie NAEGELI glaubte, sind Symbiosen zu diesem Ende nicht, denn auch Reinculturen eines einzigen Gährungserregers können z. B. Essigester, Fruchtäther, und andere, nach DELBRÜCK (Ö. 32, 695) vielleicht im Kampfe um das Dasein vortheilhaft verwendbare Aromata erzeugen, wie Sacchar. anomalus I (STEUBER, Chz. 24, R. 23), Sacchar. ellipsoideus (TOLOMEI, C. 96, 777), Sacchar. Saturnus (KLÖCKER, Chz. 26, R. 54), Bac. ätherificans (MAASSEN, C. 99b, 1058), u. s. f. Der Punkt endlich, auf den NAEGELI den grössten Werth legte, die ursächliche Aufdeckung der Nothwendigkeit lebender Zellen für den Eintritt der Gährung, ist gänzlich hinfällig geworden, seit BUCHNER's Entdeckung zeigte, dass eine solche Nothwendigkeit gar nicht besteht, dass Leben der Hefe und Gährung völlig von einander zu trennen sind, und dass man letztere auch durch Zymase allein hervorzurufen vermag.

Da die Zymase, als Endoenzym, unfähig ist, die Hefenzellwand zu durchdringen, so kann der Zerfall des Zuckers nicht nach NAEGELI und KRIEGER (C. 93, 482) grösstentheils oder ganz ausserhalb der Zelle erfolgen, sondern nur in ihr, indem Zucker und Nährstoffe durch osmotische Vorgänge eintreten, Kohlensäure und Alkohol aber abgeschieden werden oder herausdiffundiren (BUCHNER; ALBERT, B. 33, 3775; OVERTON, Z. Ph. 17, 748; WROBLEWSKI, J. pr. II, 64, 1). Diese Erkenntniss ist nach PRIOR und SCHULZE sehr wichtig, weil die variable Durchlässigkeit der Zellmembranen das auch mit den äusseren Verhältnissen sehr wechselnde Verhalten bedingt, das verschiedene Hefenrassen gegen einen Zucker zeigen, oder gegebene gegen verschiedene Zucker, die einen ungleich grossen osmotischen Druck ausüben; denn dieser muss, damit ein Zucker überhaupt eine Membran von gewisser Dichte durchdringen könne, eine bestimmte Höhe erreichen, unterhalb derer die Endosmose ganz aufhört, was dann leicht zu irrthümlichen Schlüssen über besondere Modificationen der Zucker, oder über Vorhandensein und Fehlen besonderer Enzyme Anlass bietet (C. 95b, 580 und 1100; 96b, 271; Z. ang. 1901, 208).

Da das mangelnde Diffusionsvermögen die Zymase unfähig

macht, ihre Wirksamkeit auch nur über eine einzelne Hefenzelle hinaus zu erstrecken, — obwohl eine solche in feuchtem Zustande nach NAEGELI bloss 0,000 000 000 5 g wiegt (so dass ihrer zwei Milliarden auf 1 g kommen) und nur 0,000 000 003 qmm Oberfläche hat —, so vermag sie dies auf weitere Entfernungen vollends nicht; hieraus erklären sich ohne Weiteres die einst angestaunten Beobachtungen von MITSCHERLICH (A. 44, 201), DUMAS und HELMHOLTZ (J. pr. I, 31, 429), denen gemäss sich die Gährung durch capillare Verbindungsröhren nicht fortpflanzt, trennende Membranen, auch wenn sie, wie Filtrirpapier oder Collodiumhäutchen, sonst die Diffusion gestatten, nicht zu überschreiten vermag, ja beim sorgfältigen Uebereinanderschichten specifisch schwerer und leichter Zuckerlösung nicht einmal spurenweise über die Grenze der Hefen-haltigen Flüssigkeit hinausgeht.

Der Zerfall des Zuckers unter dem Einflusse der Hefe, bezw. der von dieser ausgeschiedenen Zymase, geschieht nach A. MAYER vermuthlich in zwei Stadien; zuerst erfolgt eine Störung des Gleichgewichtes, die durch die Uebertragung einer geringen Energiemenge von der Hefe auf das Zuckermolecül eingeleitet wird, sodann kommt durch Sprengung des veränderten Molecüls ein neuer Gleichgewichtszustand zu Stande, wobei Wärme frei wird. Der Mechanismus dieser Vorgänge ist bisher noch völlig unbekannt; nach BAEYER (B. 3, 363) und HOPPE-SEYLER (Pf. 12, 1) lagern sich die Hydroxylgruppen des Zuckers um, wodurch sie unter gleichzeitiger Reduction des einen und Oxydation des anderen Theiles jedes Molecüls an einzelnen Kohlenstoffatomen angehäuft werden; nach RAYMAN und KRUIS (C. 92, 212) findet wechselweise Hydratation und Dehydratation statt, und es entstehen alkylenoxydartige Gebilde, die sich zu einer Kette umlagern, die allen Sauerstoff an einem Ende angesammelt enthält; nach MAYER, dem sich in gewissem Sinne auch WAGNER (B. 21, 1238) und H. FISCHER (C. 1902b, 1427) anschliessen, gehen H-O-Bindungen in C-O-Bindungen über, während zugleich ein beliebiger Wechsel zwischen C-H-, C-C- und H-H-Bindungen eintreten kann, falls hiermit keine erhebliche Arbeitsleistung verknüpft ist, — und allein bei der Oxydationsgährung bilden sich neue C-O-Bindungen auf Kosten des von aussen kommenden Sauerstoffes; nach DONATH (C. 95, 158) veranlasst lockerer, nicht in Hydroxylform gebundener Wasserstoff der Enzyme, vermöge einer gewissen Affinität zwischen diesen und dem Gährungsmateriale, einen

Uebergang anhydrisch oder äthylenoxydartig gebundenen Sauerstoffes in Hydroxylbindung, wobei Wärme frei wird; nach WLADIMIROFF (Z. Ph. 7, 529) und TAMMANN (Z. Ph. 8, 689) spielt, soweit lebende Hefe mit in Betracht kommt, auch der abnorme osmotische Druck, der allen Zellen mit stark abbauender Thätigkeit eigen sein, und für Hefe nach PFEFFER bis zu 70 Atmosphären ansteigen soll, eine wichtige Rolle u. s. w. u. s. w. Alle diese Hypothesen sind offenbar noch unzureichend, auch vermögen sie, wie ZOPF richtig hervorhebt, nicht begreiflich zu machen, warum und wie die Hefe bezw. ihr Enzym eigentlich wirkt; diese Frage, auf solche Weise gestellt, ist aber freilich überhaupt transcendent, denn in letzter Linie sind Ursache und Wesen aller Naturerscheinungen gleich unerklärlich.

Berechtigt ist dagegen vom entwickelungsgeschichtlichen Standpunkte aus die schon von PASTEUR aufgeworfene Frage, auf welche Weise wohl Hefen und andere Mikroorganismen dazu gekommen seien, die ihnen jetzt eigenthümlichen Gährwirkungen auszuüben? Doch lässt sich auch diese zur Zeit nur in unzureichendem Maasse beantworten.

Nach LOEW (J. pr. II, 33, 321 und Z. 36, 347; C. 92, 444 und 96, 44), dessen schon vor BUCHNER's Entdeckung aufgestellten Lehren sich auch die von HUEPPE (C. 88, 796), BEYERINCK (C. 92, 446) und BOKORNY (Pf. 93, 605) anschliessen, enthalten gährungstüchtige Pilzzellen zwei Arten Protoplasma, von denen eine die specifisch biologischen Thätigkeiten ausübt, also Zellwandbildung, Wachsthum, Sporenbildung, die andere aber die Gährungswirkungen, deren Zweck es ist, neue Atomcomplexe zum Aufbaue des Eiweisses zu gewinnen; die Functionen dieser beiden Arten Protoplasma verhalten sich also ähnlich zu einander, wie die des farblosen und des Chlorophyll-führenden Plasmas bei den höheren Pflanzen. Da zahlreiche Einflüsse der verschiedensten Art, z. B. geringe Zusätze gewisser Substanzen, ja selbst Temperaturveränderungen innerhalb relativ enger Grenzen, die Gährwirkung aufheben, ohne die sonstigen Lebensvorgänge zu berühren, und umgekehrt, so sind offenbar Lebens- und Gährthätigkeit nicht identisch. Als Stützen dieser Anschauungsweise kann man noch die Thatsachen anführen, dass reine Hefe durch weit getriebene Züchtung das Vermögen, mit Nährstoffen versetzte Zuckerlösung in Gährung überzuführen, ganz oder fast ganz verliert (DÜNNENBERGER, Z. ang. 1, 500), oder, bei Züchtung unter gewissen Umständen, die Fähigkeit der Sporenbildung und das Gährvermögen,

oder auch nur dieses allein, mehr oder weniger einbüsst (De Bary, Fiechter; Hansen); ebenso verlieren die Milchsäure-Bacterien unter besonderen Züchtungsverhältnissen ihr Gährvermögen ganz oder theilweise (Nencki, C. 90, 885; Schierbeck, C. 1900**b**, 1159) u. s. w. Aus allem diesem zog Loew den Schluss, dass sich aus dem Protoplasma der Fermente eine bestimmte Partie herausdifferenzirt habe, die mit der Gährungsfunction betraut sei, und die unter gegebenen Bedingungen unabhängig vom übrigen Plasma weiterleben oder absterben könne.

Den Aufschluss darüber, welches diese herausdifferenzirte Partie sei, brachte Buchner's Entdeckung der Zymase, die zwar, einmal abgeschieden, kein lebendes Protoplasma mehr ist, ursprünglich aber (als Zymogen?) nach Buchner's eigener (oben angeführter) Ansicht sehr wohl einen Theil des Plasmas gebildet haben kann, ihm sicherlich sehr nahe steht, und jedenfalls keine principiellen Verschiedenheiten aufweist, die einer solchen Voraussetzung widersprechen würden. Die Herausdifferenzirung selbst betrachtet Loew als eine erworbene Eigenschaft, und Iwanowsky (Chz. 20, 900), Buchner und Rapp (Biol. 37, 82; B. 29, 1983), Lippmann (Z. ang. 1901, 304) und Andere schliessen sich ihm hierin an. Die Hefe hätte sich demnach durch Anpassung die Fähigkeit angeeignet, Energie für die zum Leben erforderlichen organischen Leistungen durch Spaltung der Gährsubstrate zu gewinnen, welche Spaltung also zwar ein wichtiges Werkzeug zur Entfaltung der Lebensvorgänge darstellt, aber durchaus nicht mit diesen identisch ist. Als wesentlicher Punkt, auf den sich die Anpassung erstreckt hat, ist das schon von Naegeli als „in gewisser Hinsicht reciprok" bezeichnete Verhältniss zwischen normaler Athmung und Gährung anzusehen: nicht nach der Voraussetzung Pasteur's, der unter Gährung den bei Sauerstoffmangel eintretenden Stoffumsatz selbst verstand, sondern in dem Sinne, dass die Hefe im Bedarfsfalle vermag, für die freie Athmung einen physiologischen Ersatz zu schaffen, bestehend in der Zufuhr der zur Erhaltung der Lebensvorgänge nöthigen Energie mit Hülfe des abgeschiedenen Enzyms. Diese erblich erworbene Fähigkeit hält die Hefe, so lange sie nicht durch besondere Züchtungsbedingungen tiefgreifend verändert ist, mit grosser Zähigkeit fest, selbst unter Umständen, die ihr zunächst jeden Werth rauben (wie z. B. bei der im Vorstehenden erwähnten Oberflächencultur), so dass kein noch so reichlicher Sauerstoff-Zutritt sie dahin bringen kann, auch nur in erheblichem, ge-

schweige denn in überwiegendem Grade ohne Weiteres nach Art aërober Organismen zu athmen (BUCHNER und RAPP, a. a. O.; IWANOWSKY, a. a. O.).

Als eine Erscheinung, die den erwähnten Zusammenhang zwischen Gährung und Athmung in besonders kenntlicher Weise hervortreten lässt, ist das früher als „intracellulare Gährung" bezeichnete Phänomen hervorzuheben, das aber richtiger „intracellulare oder intermoleculare Athmung" zu benennen ist. Wie nämlich schon 1819 DUMONT (Neues Journal der Pharmacie 1819, 563) und 1822 DÖBEREINER (GILBERT's Annalen der Physik 1822, 430), besonders aber DÖPPING und STRUVE (J. pr. I, 41, 264) beobachteten, gehen die Säfte vollständig unversehrter Früchte, die, von der Aussenluft abgeschlossen, längere Zeit sich selbst überlassen werden, innerhalb der Zellen und ohne Mithülfe eines Fermentes zu einem grossen Theile in Alkohol über. Nach FRÉMY und BÉRARD (C. r. 75, 976), LECHARTIER und BELLAMY (C. r. 75, 1203), sowie BREFELD (L. J. 5, 328), tritt diese „intracellulare Gährung" auch in einer Atmosphäre von Stickstoff oder Kohlensäure ein, und wird durch Fortdauer des Lebensprocesses in den von der Mutterpflanze noch lebensfähig abgetrennten Zellen bedingt, nach PASTEUR (C. r. 75, 784) dagegen beruht sie ihrem Wesen nach darauf, dass ein Theil der Zellen den Uebrigen den zu seinem Fortleben erforderlichen Sauerstoff entzieht; beide Erklärungsversuche sind nach BERT und REGNARD (B. 20, R. 296) unzureichend, und der PASTEUR'sche schon deshalb hinfällig, weil die Alkoholbildung auch noch dann stattfindet, wenn die Atmosphäre anfänglich reichlich Sauerstoff enthält oder ganz aus Sauerstoff besteht. Dagegen ist es trotz der Angaben über das Ausbleiben der „intracellularen Gährung" bei geschälten Früchten, bei ausgepresstem, zellenfreiem Traubensafte, und in Gegenwart von Antisepticis (LECHARTIER und BELLAMY, C. r. 84, 1035), auch unberechtigt, mit NAEGELI die ganze Erscheinung überhaupt zu leugnen, und die Bildung des Alkohols auf das Vorhandensein von Pilzen oder Pilzkeimen zurückzuführen, die schon bei Beginn des Versuches aussen an den Fruchtschalen sitzen, nach NAEGELI später in den Zellsaft eindringen, nach KRIEGER (C. 93, 482) sogar durch blosse „Contactkraft" wirken sollen.

Die Alkoholbildung durch lebende Pflanzen ist nämlich, wie schon MÜNTZ hervorhob (C. r. 86, 46), keineswegs als pathologische Erscheinung aufzufassen, sondern stellt einen im gesammten Pflanzenreiche weit verbreiteten Vorgang dar, — auch wenn man

nicht so weit geht wie MAZÉ (C. r. 128, 1688 und 134, 191; C. 1902b, 459), DUCLAUX (C. 1900b, 54), und STOKLASA (B. 36, 622; C. 1903, 846), nach denen die Pflanzen alle assimilirten Kohlenhydrate unter Bildung von Kohlensäure und Alkohol zersetzen, letzteren in der Regel gleich im status nascendi weiter verarbeiten, und nur unter besonderen Verhältnissen, hauptsächlich bei Sauerstoff-Mangel, anhäufen und abscheiden sollen. Nach GODLEWSKI und POLZENIUSZ (C. 98, 65; Chz. 25, R. 233), deren Versuche TAKAHASHI bestätigte (C. 1902b, 1330), geben z. B. keimfähige Erbsen und Pferdebohnen, und in geringerem Maasse auch Getreide- und Oel-Samen, in Sauerstoff-freiem Wasser liegend, durch intramoleculare Athmung langsam und allmählich bei gewöhnlicher, vollständiger und rascher bei höherer Temperatur, bis 22 Proc. der ursprünglichen Trockensubstanz an Alkohol und Kohlensäure, die sich auf Kosten der vorhandenen Kohlenhydrate, und im selben Mengenverhältnisse wie bei der alkoholischen Gährung entwickeln. Aehnliche Zersetzungen von Kohlenhydraten in nach Alter, Zusammensetzung, Individualität und Temperatur der Versuchsobjecte sehr wechselndem Grade beobachteten an einer ganzen Reihe der verschiedensten Pflanzensamen, gekeimter Pflänzchen, Blätter, Blüthen, und Pflanzensprossen MÜNTZ (C. r. 86, 46) und MAZÉ (C. r. 128, 1608), an im Wasserstoffstrome bei 2 bis 4° fortlebenden Zellgeweben der Zuckerrübe STROHMER (Ö. 24, 685; 31, 933), an Kartoffeln STOKLASA und CZERNY (B. 36, 622), an tiefer liegenden Schichten von Holzstämmen DEVAUX (C. r. 128, 1346; s. BERTHELOT, C. r. 128, 1366), an bei Sauerstoffabschluss vegetirenden Schimmelpilzen MAZÉ (C. r. 134, 191) und KOSTYTSCHEW (Bot. 20, 327), an gewissen innerhalb stark überschüssiger Zuckerlösung wachsenden denitrificirenden Bacterien STOKLASA (Z. ang. 1901, 1029) u. s. f. Während frühere Forscher und noch TAKAHASHI (a. a. O.) annahmen, der Alkohol werde in allen diesen Fällen durch besondere Wirkungen des nach Sauerstoff hungernden Protoplasmas erzeugt, sprachen schon EFFRONT und MAZÉ (C. r. 128, 1608) sowie BUCHNER und RAPP (a. a. O.) die Vermuthung aus, dass auch hier die Thätigkeit vom Protoplasma ausgeschiedener Enzyme im Spiele sei. Zur Gewissheit erhoben wurde diese durch die Untersuchungen von STOKLASA und CZERNY (B. 36, 622), sowie STOKLASA, JELINEK und VITEK (C. 1903, 846; Z. B. 27, 633): überlässt man Rüben oder Erbsen 1 bis 2 Tage, Kartoffeln 7 bis 10 Tage im Wasserstoffstrome der intramolecularen Athmung,

bis sich reichliche Mengen Kohlensäure und Alkohol entwickelten, stellt dann nach BUCHNER's Verfahren Presssaft dar, und fällt diesen mit Alkohol-Aether, so scheidet sich ein mit der Zymase identisches oder doch nahe verwandtes Endoenzym ab, das im Vacuum bei 25 bis 30° auch unzersetzt getrocknet werden kann; löst man 10 g von diesem in 100 ccm Wasser, und filtrirt unter Zusatz von etwas Kieselguhr, so erhält man eine völlig klare Flüssigkeit, die eine Lösung von 10 g Glykose oder Fruktose bei 30° sofort in stürmische Gährung versetzt, die nach 24 Stunden vollendet ist, ohne dass irgend welche Trübung eintritt, und Alkohol und Kohlensäure im nämlichen Verhältnisse liefert wie die gewöhnliche Hefengährung, während Bernsteinsäure fehlt, und Glycerin nur sehr spärlich vorhanden ist. Beim Aufbewahren lässt die Wirksamkeit des Enzymes binnen 24 Stunden stark nach und ist nach 62 Stunden verschwunden; auch tritt sie gegenüber Rohrzucker oder Maltose, der zunächst nöthigen Inversion wegen, langsamer hervor als gegenüber Trauben- und Fruchtzucker. Analoge Enzyme finden sich nach STOKLASA regelmässig in allen, namentlich auch in allen normal athmenden Pflanzentheilen (Blättern, Blüthen, Wurzeln, Früchten . . .), und ihre Secretion scheint durch gewisse Reize beeinflusst und regulirt zu werden (MORKOWIN, Bot. 21, 72), und erfolgt stets in einem den Lebenszwecken genau proportionalen Grade, daher z. B. bei der Rübe in 300 mal geringerer Menge als bei gewissen Bacterien; ebenso scheinen derlei Enzyme, wie schon GAUTIER und LANDI (C. r. 114, 1048) richtig angaben, auch in vielen thierischen Organen vorzukommen, und nach STOKLASA sogar ganz allgemein in den Muskeln, Nieren und Lungen von Säugethieren und Vögeln, sowie im Blute, in der Leber, und auch im Pankreas (SIMAČEK, C. 1903, 1149).

Die angeführten Thatsachen sind geeignet, einem zuerst wohl von PFLÜGER (1875) gegebenen Hinweise zur Stütze zu gereichen, dem gemäss man als Ausgangspunkt für die oben erwähnte anpassende Entwickelung der Hefe die intramoleculare Athmung zu betrachten, und anzunehmen hat, dass es die nämlichen Umstände sind, die bei der Hefe eine dauernde und erbliche Fähigkeit ins Leben riefen, bei höheren Pflanzen aber nur unter bestimmten Umständen anders als flüchtig und vorübergehend in Erscheinung treten. Dass nach STOKLASA Gährung wie intramoleculare Athmung unter Vermittelung desselben Enzymes zu erfolgen scheinen, dass Art und Menge der Reactionsproducte in beiden Fällen übereinstimmen, und dass das Enzym auch schon

in den Theilen normal athmender Pflanzen nachweisbar ist spricht in der That in hohem Grade für eine weitgehende Analogie und gemeinsame Wurzel beider Thätigkeiten, wie auch für die, von PFEFFER und von KOSTYTSCHEW (Bot. 20, 327) hervorgehobene genetische Verwandtschaft der normalen und der intramolecularen Athmung; betreff der Einzelheiten bestehen allerdings noch mancherlei, schon von CHUDIAKOW (L. J. 23, 333 und 391), IWANOWSKY (C. 94 b, 635), DIAKONOW (C. 87, 1380), sowie PFEFFER und REINKE (C. 87, 1381) betonte Schwierigkeiten und Widersprüche, die nur durch neue eingehende Untersuchungen behoben werden können.

6. Die Verbindungen der Glykose.

a) Verbindungen mit Säuren, Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Phenolen u. s. f.; Ester.

Glykose-Monosulfosäure. Löst man unter Vermeidung jeder Erwärmung einen Theil Glykose in 1,5 Theilen kalter concentrirter Schwefelsäure auf, so entsteht nach SALOMON (N. Z. 11, 147) ohne jede Schwärzung Glykose-Monosulfosäure, $C_6H_{12}O_6 . SO_3$, die schon beim Verdünnen wieder zerfällt, und ein wasserlösliches Baryumsalz bildet. PÉLIGOT (A. ch. II, 67, 108) giebt der Säure die Formel $(C_6H_{12}O_6)_4 . SO_3$ und erwähnt, dass sie sehr unbeständig sei, sich schon bei geringem Erwärmen zersetze, und mehrere in Wasser lösliche Salze von nicht näher bekannter Zusammensetzung gebe; nach HÖNIG und SCHUBERT (M. 6, 746; 7, 474) erhält man überhaupt kein einheitliches Product, sondern die Schwefelsäure wirkt unter Wasserabspaltung condensirend, und das Ergebniss dieses Vorganges sind die bereits weiter oben angeführten verschiedenen Aethersäuren.

Glykose-Trisulfosäure, $C_6H_{12}S_3O_{15} = C_6H_9(HSO_3)_3O_6$, entsteht bei längerem Stehen einer Lösung von Glykosetetrasulfosäure (s. diese); sie hat das Drehungsvermögen $\alpha_D = +43,2^0$ bei $c = 11$, und bildet eine Reihe krystallisirbarer Salze, z. B. $(C_6H_9S_3O_{15})_2 . Ba_3 + 2H_2O$ (CLAËSSON, J. pr. II, 20, 1). In wässeriger Lösung mit Salpetersäure behandelt, giebt diese Sulfosäure des Traubenzuckers, ebenso wie die übrigen, viel Oxalsäure, ganz so wie die Cellulose-Sulfosäure nach LIFSCHÜTZ (B. 24, 1191); ein Gemenge von Schwefelsäure oder Salpetersäure erzeugt auch eine leicht weiter oxydirbare Sulfosäure, die hierbei

viel Weinsäure liefert, während von dieser fast nichts entsteht, wenn man Salpetersäure allein, oder Kaliumnitrat und Schwefelsäure verwendet (NAQUET, Z. ang. 1892, 529).

Glykose-Tetrasulfosäure, $C_6H_{12}S_4O_{18} = C_6H_8(HSO_3)_4O_6$. Das Chlorid dieser Säure, $C_6H_{11}ClS_4O_{17}$, scheidet sich bei längerem Stehen einer Lösung von Glykose in Chlorsulfonsäure $SO_2<^{OH}_{Cl}$ aus, bildet sehr zerfliessliche Prismen, hat das Drehungsvermögen $\alpha_D = +71{,}8^0$ bei $c = 4{,}4$, und löst sich in warmem Wasser unter Zersetzung und Regeneration von Glykose. Behandelt man dieses Chlorid mit kaltem Wasser, so entsteht die freie Säure, die sehr unbeständig ist, die Drehung $\alpha_D = +51$ bis 52^0 zeigt, und ein Baryumsalz $C_6H_8Ba_2S_4O_{18} + 5H_2O$ giebt, das ein weisses, hygroskopisches Pulver darstellt, sich an der Luft schon in der Kälte, rascher bei 80⁰ schwärzt, und in Wasser löslich, in starkem Alkohol aber unlöslich ist (CLAËSSON, a. a. O.; SCHMIDT und ROSENHEK, B. 17, 2456).

Nitro-Glykose. Trägt man in ein erkaltetes Gemisch von zwei Volumen concentrirter Salpetersäure und zwei Volumen concentrirter Schwefelsäure langsam Glykose ein, löst die teigige Masse in Aether-Alkohol, und giesst unter Umrühren in viel kaltes Wasser, so erhält man Glykose-Dinitrat $C_6H_{10}(NO_2)_2O_6$ (?); es ist weiss, explosiv, unlöslich in Wasser, und amorph, wird aber bei längerem Aufbewahren zuweilen krystallinisch (CAREY-LEA, Am. 45, 382 und Bl. II, 10, 415; MÉNARD, C. r. 24, 89).

Durch Nitriren von Traubenzucker nach dem, schon bei Besprechung der l-Arabinose geschilderten Verfahren stellten WILL und LENZE (B. 31, 68) ein Glykose-Pentanitrat, $C_6H_7(NO_2)_5O_6$, dar. Es ist eine bei 0⁰ feste, bei gewöhnlicher Temperatur weiche und klebrige Masse, löst sich leicht in Alkohol, nicht in Wasser und Ligroin, zeigt für $c = 6$ $\alpha_D^{20} = +98{,}7^0$ (in Alkohol), reducirt heisse FEHLING'sche Lösung, und zersetzt sich bei 135⁰ rasch, bei 50⁰ allmählich (binnen 24 Stunden zu 38 Proc.). Bleibt das Nitrat längere Zeit mit der Nitrirsäure in Berührung, so unterliegt es einer langsamen Veränderung, und nach fünf Tagen haben sich kleine Mengen fester, zerreiblicher, bei gewöhnlicher Temperatur beständiger, in Alkohol wenig löslicher Substanzen gebildet, vermuthlich Nitrate des Glykosanes (s. oben).

Glykose-Phosphorsäure, $C_6H_{12}O_6.HPO_3$, entsteht bei der Einwirkung von Phosphor-Oxychlorid auf Helicin, ein Oxydationsproduct des Glykosides Salicin, und tritt nach LEVENE (Am. 24,

190) auch bei der Hydrolyse gewisser Nucleïnsäuren auf; das Natriumsalz $C_6H_{11}Na_2PO_9$ ist sehr zerfliesslich, leicht löslich in Wasser und Alkohol, aber unlöslich in Aether; durch Fällen mit Bleiessig entstehen zwei Bleisalze, $C_6H_9Pb_2PO_9$ und $(C_6H_{11}PO_8)_2$ .PbO (AMATO, G. 1871, 56). Die nämliche Glykose-Phosphorsäure scheint auch schon BERTHELOT bei der Behandlung von Traubenzucker mit Phosphorsäure erhalten zu haben (A. ch. III, 54, 81).

Glykose-Borsäure. Erhitzt man Traubenzucker mit trockenem Borax, so entsteht eine amorphe, in Aether lösliche Glykose-Borsäure, die die Flamme lebhaft grün färbt, und durch Wasser in Borsäure und Glykose zerlegt wird (DUNSTAN, B. 16, 2504). Versetzt man Borsäure, Borate, oder Biborate mit Traubenzucker, so bilden sich starke, borhaltige Säuren, die Carbonate energisch zersetzen, die Rotation sowie das elektrische Leitungsvermögen der Lösung erheblich steigern, beim Verdünnen mit Wasser aber zerfallen (KLEIN, C. r. 99, 144; LAMBERT, C. r. 108, 1016; DONATH, Chz. 17, 1826; MAGNANINI, C. 90b, 90); in alkoholischer Lösung scheinen sie beständiger zu sein, so dass Gleichgewichtszustand und Dissociation offenbar von der Verdünnung und dem Alkoholgehalte der Lösungen in ähnlicher Weise abhängen wie bei den analogen Mannit-Verbindungen (KAHLENBERG und SCHREINER, Z. Ph. 20, 557; HUNDESHAGEN und KAUFFMANN, Z. ang. 1901, 73). Bemerkenswerth ist es auch, dass Mischungen von Borax oder Borsäure mit Natriumbicarbonat, die für sich beständig sind, auf Zusatz von Traubenzucker sogleich sauer werden, und in Zersetzung übergehen (JEHN, A. ph. 25, 250; 26, 495).

Glykose-Wolframsäure. Verbindungen dieser nicht näher untersuchten Säure entstehen beim Versetzen löslicher parawolframsaurer Salze mit Glykose; sie sind optisch activ (KLEIN, C. r. 99, 144).

Durch Einwirkung concentrirter Fettsäuren auf Glykose hat BERTHELOT eine ganze Reihe ihrer Derivate dargestellt (A. ch. III, 60, 103), die den natürlichen Fettkörpern analog, und nach demselben Grundgesetze wie diese gebildet sind; sie entstehen entweder durch Erhitzen von Glykose mit den concentrirten Säuren auf 100 bis 130° während 20 bis 25 Stunden, oder nach SCHÜTZENBERGER (C. r. 61, 485) viel einfacher und rascher durch Erwärmen mit den Säureanhydriden im geschlossenen Rohre; durch Anwendung eines wasserentziehenden Mittels,

als welches FRANCHIMONT (B. 12, 1941) ein Stückchen geschmolzenes Chlorzink, LIEBERMANN (B. 11, 1619) entwässertes, essigsaures Natron empfiehlt (einen Theil auf einen Theil Glykose), wird die Reaction sehr erleichtert, so dass sie auch bei niedriger Temperatur vor sich geht, und durch Kochen unter Rückflusskühlung ausgeführt werden kann; bei Anwendung von LIEBERMANN's Verfahren erhält man jedoch fast immer sofort die höchst esterificirten Derivate, ohne gleichzeitige Bildung von Zwischenproducten.

Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, oder besser mit alkoholischer Salzsäure, werden alle diese Verbindungen mehr oder weniger leicht hydrolysirt.

Glykose-Monacetat, $C_6H_{11}(C_2H_3O)O_6$, bildet sich nach SCHIFF (A. 244, 19) zuweilen beim Kochen von Traubenzucker mit Essigsäure, ist aber bisher nicht genauer untersucht.

Glykose-Diacetat, $C_6H_{10}(C_2H_3O)_3O_6$, entsteht beim Erhitzen von Glykose mit Essigsäureanhydrid; es ist eine hellgelbe, zerfliessliche, amorphe Masse, schmilzt unter 100°, und löst sich in Alkohol und Wasser, nicht aber in Benzol (SCHÜTZENBERGER und NAUDIN, Bl. 12, 204); BÖNING erhielt sie als weisses, amorphes, in Aether lösliches Pulver vom Smp. 60° (Dissert. 1888).

Glykose-Triacetat, $C_6H_9(C_2H_3O)_3O_6$, entsteht neben dem Diacetate, und lässt sich von ihm durch Auskochen mit Benzol trennen; es ist weiss, amorph, sehr bitter, löslich in Wasser, Alkohol, Aether, und Benzol, und schmilzt nach BÖNING (a. a. O.) bei 65°.

Nach ACREE und HINKINS (Am. 28, 370) wird das Triacetat durch Wasser bei 0° nicht, bei 37° nur sehr langsam zerlegt, dagegen durch Diastase, Takadiastase, Maltoglykase, und Pankreatin (nicht aber durch Emulsin) schon bei 0° allmählich, bei 37° aber rasch hydrolysirt; die Reaction ist theilweise umkehrbar, d. h. es soll durch Pankreatin aus einer Lösung von Glykose und Essigsäure das Triacetat bis zu einer gewissen Grenze zurückgebildet werden.

Glykose-Tetracetat, $C_6H_8(C_2H_3O)_4O_6$, erhielten ISTRATI und EDELEANU beim Kochen von Traubenzucker mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat unter Rückflusskühlung (Chz. 16, R. 102); durch Kochen einer ätherischen Lösung von Acetochlorglykose (s. unten) mit Silbercarbonat und Natrium vermochte KREMANN (M. 23, 488) nicht, es rein zu gewinnen.

Glykose-α-Pentacetat, $C_6H_7(C_2H_3O)_5O_6$. Beim Acetyliren des Traubenzuckers bilden sich, wie TANRET entdeckte (C. r. 120, 194 und 630; J. ph. VI, 1, 147), je nach den Umständen dreierlei Pentacetate, auf deren Isomerie noch später zurückzukommen sein wird, deren Vorhandensein aber die Widersprüche aufklärt, die sich zwischen den Arbeiten früherer Forscher bemerklich machten; bei allen diesen Pentacetaten ist eine Acetylgruppe, die auch bei der Glykose fester gebunden erscheint als z. B. bei der d-Galaktose, besonders reactionsfähig (KREMANN, M. 23, 479).

Das α-Pentacetat stellten zuerst ERWIG und KOENIGS dar (B. 22, 1464 und 2209), indem sie 5 g Glykose-Anhydrid mit 20 bis 22 ccm Essigsäureanhydrid und einigen erbsengrossen Stückchen Chlorzink zehn Minuten rückfliessend kochten; das Reactionsproduct enthält jedoch nach TANRET stets noch erhebliche Mengen β- und γ-Pentacetat, deren Bildung aber nach SKRAUP und KREMANN (M. 22, 377) vermieden werden kann, wenn man sogleich nach Ablauf der ersten stürmischen Umsetzung nochmals 0,5 g Chlorzink zugiebt, und noch weitere 20 Minuten rückfliessend kocht, wobei die β- und γ- in die stabilere α-Form umgelagert werden. Diese letztere entsteht auch beim Acetyliren von Glykose mit Essigsäureanhydrid und etwas concentrirter Schwefelsäure (SKRAUP, B. 32, 2413), oder mit Chloracetyl in grossem Ueberschusse (RYAN, P. S. 15, 196); nach SKRAUP und KREMANN (a. a. O.) lässt man am besten 10 g Glykose nebst 50 g Chloracetyl acht Stunden stehen, löst in Chloroform, schüttelt mit calcinirter Soda, verdunstet das Chloroform, und überschichtet mit Aether, wobei allmählich Krystallisation eintritt.

Das α-Pentacetat krystallisirt in weissen Nadeln vom Smp. 112—113°, und ist, in kleiner Menge vorsichtig erwärmt, unzersetzt flüchtig; einmal geschmolzen erstarrt es amorph, schmilzt dann schon bei 50°, geht aber bei längerem Schmelzen, oder beim Verdunsten seiner Lösung, wieder in den ursprünglichen Zustand über, ohne dass bei diesen Umwandlungen Moleculargrösse oder Drehungsvermögen eine Veränderung erleiden (TANRET); für sich, oder mit fünf Theilen Eisessig, bis zur Verkohlung erhitzt, zersetzt sich das α-Pentacetat, ohne sich in die isomeren Formen umzulagern (SKRAUP und KÖNIG, B. 34, 1115; M. 22, 1011). Es ist nicht zerfliesslich, schmeckt schwach bitter, löst sich wenig in kaltem Wasser, Ligroin, und Schwefelkohlenstoff, leichter in Alkohol und Aether, sehr leicht in heissem Wasser,

Chloroform, Benzol, und Eisessig, erweist sich in kochender, wässeriger Lösung als vollkommen beständig, und zeigt, in Chloroform bezw. Benzol gelöst, die Drehungen $\alpha_D = +101,75^0$ bezw. $+99^0$. Es wirkt reducirend, besonders beim Erwärmen, und ergiebt beim Verseifen mit alkoholischem Kali glatt und vollständig Traubenzucker, ohne Umlagerung in eine isomere Zuckerart, etwa d-Mannose (SKRAUP und KÖNIG, a. a. O.); seine Verseifung, für deren Geschwindigkeit KREMANN (M. 23, 479) Zahlen angab, erfolgt langsamer als z. B. die des analogen Galaktose-Acetates; es entfärbt fuchsinschweflige Säure nicht, verbindet sich nicht mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin, und wird durch Chromsäure oder Kaliumpermanganat allmählich völlig oxydirt, so dass es jedenfalls die Aldehydgruppe COH nicht mehr enthält, was ERWIG und KOENIGS durch die Formel ausdrücken:

$$O\left\langle\begin{array}{l} CHO.C_2H_3O \\ | \\ (CHO.C_2H_3O)_2 \\ | \\ CH \end{array}\right. \\ \quad | \\ \quad CHO.(C_2H_3O) \\ \quad | \\ \quad CH_2O.(C_2H_3O).$$

Glykose-β-Pentacetat erhielten zuerst, jedoch nur unrein, BERTHELOT (A. ch. III, 60, 98) sowie SCHÜTZENBERGER und NAUDIN (Bl. I, 12, 104), durch anhaltendes Kochen von Glykose mit Eisessig bezw. Essigsäureanhydrid. In reinerem und krystallisirtem Zustande gewannen es, durch Acetyliren mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat FRANCHIMONT (B. 12, 1940; C. 92b, 706; B. 25, R. 911), der auch zuerst das Bestehen zweier verschiedener Formen (der α- und β-Form) erkannte, ERWIG und KOENIGS (a. a. O.), und HERZFELD (A. 220, 219; Ö. 11, 639). Nach TANRET stellt man es am besten rein dar, indem man 3 g Glykose mit 12 g Essigsäureanhydrid und 1,5 g wasserfreiem Natriumacetat kocht, nach KOENIGS und KNORR (B. 34, 974), indem man 20 Theile gepulvertes Anhydrid mit zehn Theilen gepulvertem geschmolzenem Natriumacetat und 50 ccm Essigsäureanhydrid im Wasserbade unter stetem Schütteln bis zur völligen Lösung erwärmt, $1^1/_2$ Stunden im Wasserbade digerirt, hierauf die Hauptmenge der Essigsäure durch Eindampfen auf dem Wasserbade austreibt, den Rückstand wiederholt mit viel Wasser übergiesst und ausknetet, die fest gewordene Masse 12 bis 24 Stunden unter Wasser liegen

lässt, und schliesslich wiederholt aus Weingeist umkrystallisirt, bis der richtige Schmelzpunkt erreicht ist.

Das β-Pentacetat krystallisirt in weissen Warzen vom Smp. 134°, ist im Vacuum schon unterhalb 130° sublimirbar, und verhält sich bezüglich des amorphen Erstarrens genau wie die α-Form (TANRET); das Nämliche gilt betreff der Zersetzung beim Erhitzen für sich oder mit fünf Theilen Eisessig bis zur Verkohlung. Es ist nicht zerfliesslich, schmeckt sehr bitter, ist unlöslich in kaltem Wasser und Ligroin, schwer löslich in heissem Wasser, Essigsäure und kaltem Aether, leicht löslich in Alkohol, heissem Aether, Essigester, Chloroform und Benzol, und zeigt, in den beiden letzteren Mitteln gelöst, $\alpha_D = +3{,}66^0$ und $+2{,}8^0$. Es wirkt auf FEHLING'sche und ammoniakalische Silber-Lösung reducirend, wird durch alkoholisches Kali leicht und vollständig, und nach KREMANN (M. 23, 479) etwa ebenso rasch wie das α-Acetat, zu d-Glykose verseift, ebenso durch verdünnte Schwefelsäure (ARLT, M. 22, 144), und giebt keine Aldehyd-Reaction; kocht man seine Lösung mit nur $^1/_{20}$ Theil Chlorzink, so wird es in das α-Pentacetat umgelagert (TANRET).

Glykose-γ-Pentacetat. Dieses Pentacetat entsteht nach TANRET (a. a. O.), wenn man 3 g Glykoseanhydrid mit 12 g Essigsäureanhydrid und 0,3 g Chlorzink kocht, und das Reactionsproduct aus Alkohol von 95 Proc. umkrystallisirt, wobei sich die α- und β-Form zuerst abscheiden. Es bildet feine weisse Nadeln vom Smp. 86°, ist im Vacuum sublimirbar, schmilzt (amorph erstarrt) schon bei 35°, löst sich leicht in Alkohol und Aether, sehr leicht in heissem Wasser, Chloroform und Benzol, und zeigt, in letzteren beiden Mitteln gelöst, $\alpha_D = +60^0$ bezw. $+57^0$; bei der Verseifung liefert es nur d-Glykose, beim Kochen mit $^1/_{20}$ Theil Chlorzink wird es in α-Pentacetat umgelagert.

α-Acetochlor-Glykose (Glykose-α-Chlortetracetat), $C_6H_7(C_2H_3O)_4ClO_5$, wird nach FISCHER und ARMSTRONG (C. 1901, 884; B. 34, 2892) erhalten, wenn man 3 g reinstes Glykose-α-Pentacetat in 10 g frischem Chloracetyl löst, die Flüssigkeit im Einschmelzrohre bei —20° mit trockenem Salzsäuregase sättigt, und im Einschmelzrohre 25 bis 30 Stunden auf 45° erwärmt; steht flüssige Luft zur Verfügung, so lässt sich diese Reaction in viel einfacherer Weise und mit quantitativer Ausbeute ausführen, sofern man die von den genannten Autoren angegebenen besonderen Vorschriften befolgt (B. 35, 2890). Den farblosen Syrup löst man in 25 ccm Aether, schüttelt mit 10 ccm Eiswasser, neu-

tralisirt möglichst rasch mit Natriumbicarbonat, verdunstet die abgehobene und mit etwas Chlorcalcium getrocknete ätherische Schicht im Vacuum, lässt den syrupösen Rückstand erstarren, und löst ihn in kochendem Ligroin (Sdp. 90 bis 100°); beim Erkalten scheidet sich ein Syrup aus, der langsam von selbst, rascher auf Zufügung einiger Impfsplitter krystallisirt.

Durch Behandlung des α-Pentacetates mit Phosphorchlorid nach ARLT (s. unten) erhält man, in Folge einer stattfindenden Umlagerung, nicht die erwartete α-, sondern die isomere β-Acetochlor-Glykose (FISCHER und ARMSTRONG, B. 34, 2887).

Die α-Acetochlor-Glykose krystallisirt in centimeter-langen Nadeln vom Smp. 63 bis 64°, und ist in allen üblichen Lösungsmitteln leicht löslich; durch Behandeln der methylalkoholischen Lösung mit Silbercarbonat erhält man das Tetracetat des α-Methyl-Glykosides (s. unten).

β-Acetochlor-Glykose (Glykose-β-Chlortetracetat). Diesen Körper stellte zuerst, jedoch in unreinem Zustande COLLEY dar (C. r. 70, 401; Z. 20, 380), indem er ein Molecül Glykoseanhydrid mit fünf Molecülen Chloracetyl behandelte. Rein gewannen ihn FISCHER und ARMSTRONG, vom Glykose-β-Pentacetate ausgehend, auf ganz die nämliche Weise wie sein vorstehend beschriebenes Isomeres (a. a. O.). Nach ARLT (M. 22, 144), sowie SKRAUP und KREMANN (M. 22, 1037), entsteht er auch, wenn man je ein Molecül Glykose-β-Pentacetat und Phosphorpentachlorid mit etwas Aluminiumchlorid zwei Stunden im Wasserbade erwärmt; das α-Pentacetat ergiebt hierbei in Folge einer Umlagerung ebenfalls β-Acetochlor-Glykose.

Die β-Acetochlor-Glykose krystallisirt in Sternen, Büscheln, oder Kugeln feiner, farb- und geruchloser, bitter schmeckender Nadeln, vom Smp. 73 bis 74°, und siedet im Vacuum unzersetzt bei 240° (COLLEY); in Wasser ist sie gar nicht, in Ligroin kaum, in Benzol, Toluol und Schwefelkohlenstoff etwas, in Alkohol, Methylalkohol, Aether und Chloroform leicht löslich, und zeigt, in Chloroform gelöst, für $c = 2$, $\alpha_D^{20} = +165,76^0$ (ARLT); COLLEY hatte nur $\alpha_D = +147^0$ gefunden, und giebt an, dass die Rotation nach einmaliger Destillation nur mehr $+71^0$ betragen habe (was wohl auf eine Umlagerung schliessen lässt). Beim Kochen mit Wasser beobachtete COLLEY Zersetzung unter Rückbildung von Glykose; FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung werden, besonders beim Erwärmen, reducirt. Alkalien bewirken

Verseifung, über deren Geschwindigkeit KREMANN nähere Angaben machte (M. 23, 479). Lässt man auf in Eisessig gelöste β-Acetochlor-Glykose Zink- und Eisen-Staub einwirken, so entsteht Glykose-β-Pentacetat (ARLT, a. a. O.), desgleichen bei Einwirkung von Baryum- oder Silber-Acetat (COLLEY, B. 34, 3205), merkwürdiger Weise jedoch auch schon beim Erwärmen mit dem Eisessig allein (SKRAUP und KREMANN, M. 22, 377); Silbercarbonat, mit der methylalkoholischen Lösung zusammengebracht, giebt nach FISCHER und ARMSTRONG langsam (bei 24stündigem Schütteln) aber fast quantitativ das Tetracetat des β-Methyl-Glykosides (s. unten). Schüttelt man jedoch die 50° warme essigsaure Lösung zwei Tage im Dunkeln mit überschüssigem Silbersulfat, oder kocht man sie rückfliessend zwei Tage mit molecularem Silber, so wird unter theilweiser Zersetzung nicht β-, sondern α-Pentacetat gebildet (COLLEY, a. a. O.; SKRAUP und KREMANN, M. 22, 1037). In ähnlicher Weise liefert concentrirte Salpetersäure nach COLLEY (C. r. 70, 401) Glykose-β-Nitro-Tetracetat (s. unten), dagegen Silbernitrat und Natrium, auf die ätherische Lösung einwirkend, nach SKRAUP und KREMANN (a. a. O.) das isomere α-Nitro-Tetracetat (s. unten). Durch Natrium wird die β-Acetochlor-Glykose in ätherischer oder Toluol-Lösung bei mehrtägigem Stehen in der Kälte nicht verändert, beim Kochen aber zersetzt. Mit Natrium- oder Blei-Glykosat setzt sie sich nicht um, auch nicht in Gegenwart von Wasser. Die mit Phenylhydrazin entstehenden Derivate sind nicht untersucht; secundär wird Acetyl-Phenylhydrazin abgeschieden (SKRAUP und KREMANN, M. 22, 382 und 1037).

α-Acetobrom-Glykose (Glykose-α-Bromtetracetat), $C_6H_7(C_2H_3O)_4BrO_5$, lässt sich nach FISCHER und ARMSTRONG (a. a. O.) ebenso darstellen wie die analoge Chlorverbindung, doch muss die Bromwasserstoffsäure völlig frei von Brom sein; arbeitet man bei höherer Temperatur (30°), so erhält man ein anderes, bromreicheres, in kaltem Aether wenig lösliches Product vom Smp. 153° (B. 34, 2892).

Die α-Acetobrom-Glykose krystallisirt aus Ligroin in kleinen Prismen vom Smp. 79 bis 80°, beginnt sich nach achttägigem Aufbewahren zu zersetzen, und ist in fast allen Lösungsmitteln gut löslich; löst man 1 g in 30 ccm Aether oder Aceton, und schüttelt bei 30° mit etwas gepulvertem krystallisirtem Natriumcarbonat oder mit Natriumglykosat, so tritt binnen 48 Stunden vollständige Umlagerung in β-Acetobromglykose ein, was auf eine

von FISCHER schon früher (B. 26, 2401) vermuthete stereochemische Isomerie beider Formen hinweist, deren Sitz das endständige, mit dem Brom verbundene Kohlenstoffatom zu sein scheint, entsprechend der Formel:

$$
\begin{array}{l}
\quad\;\; CHBr \\
O\langle\; (CHO.C_2H_3O)_2 \\
\quad\;\; CH \\
\quad\;\; | \\
\quad\;\; CHO.C_2H_3O \\
\quad\;\; | \\
\quad\;\; CH_2O.C_2H_3O.
\end{array}
$$

β-Acetobrom-Glykose (Glykose-β-Bromtetracetat) erhielten FISCHER und ARMSTRONG auf demselben Wege wie die entsprechende Chlorverbindung, wobei jedoch ein Ueberschuss von Bromwasserstoff zu vermeiden ist (a. a. O.); wird bei höherer Temperatur gearbeitet (30°), so entsteht auch hier ein anderes, bromreicheres Product vom Smp. 110° (B. 34, 2894); den nach dem Abdunsten des Bromwasserstoffes verbleibenden krystallisirten Rückstand löst man in Aether, wäscht dreimal mit Wasser und einmal mit verdünnter Natriumbicarbonatlösung, trocknet mit Chlorcalcium, verjagt den Aether, und krystallisirt aus Ligroin um (FISCHER und ARMSTRONG, B. 35, 834). Nach KOENIGS und KNORR (C. 1900b, 180; B. 34, 957) digerirt man, unter starker Kühlung und völliger Abhaltung von Feuchtigkeit und Licht, 5 g bei 100° getrockneten Glykoseanhydrides mit 17 g Bromacetyl unter stetem Rühren sechs Stunden, nimmt, wenn alle Glykose gelöst ist, mit Aether auf, schüttelt mit wenig Bisulfit-haltigem Eiswasser, und dann mit eiskalter Sodalösung, trocknet mit geglühtem Natriumsulfat, verdunstet im Vacuum, und krystallisirt den Rückstand aus Aether um; nach COLLEY braucht man nur vier Stunden zu schütteln, wenn man in einer Kältemischung aus Schnee und Kochsalz bei —20° den gekühlten Traubenzucker (10 g) mit dem nöthigen Bromacetyl mischt und in ein Einschmelzrohr einschliesst (B. 34, 3205).

Am einfachsten gestaltet sich nach MOLL (R. 21, 42) die Darstellung, indem man einen Kolben mit 10 g Glykoseanhydrid und 40 g Bromacetyl an einen, durch ein Chlorcalciumrohr gesperrten Rückflusskühler anschliesst, 30 Minuten in der Kälte stehen lässt, in Wasser eingiesst, durch Schütteln mit Wasser und verdünnter Sodalösung wäscht, die allmählich fest und

zerreiblich werdende Masse absaugt, und sie aus Aether umkrystallisirt.

Die β-Acetobrom-Glykose krystallisirt in strahligen, glänzend weissen Nadeln vom Smp. 88 bis 89°, und ist nach KOENIGS und KNORR an Luft und Licht ziemlich zersetzlich, nach COLLEY aber in trockenem Zustande jahrelang unverändert haltbar; sie ist wenig löslich in Wasser und kaltem Ligroin, ziemlich löslich in Methylalkohol, Aether und heissem Ligroin, leicht löslich in Alkohol (1 g bei 29° in 20 ccm absolutem Alkohol), Aceton, Eisessig, Essigester, Benzol und Chloroform, und zeigt in letzterer Lösung $\alpha_D^{19} = +198^0\ 10'$. Die heisse, wässerige Lösung zersetzt sich rasch, die kalte allmählich, während die absolut-ätherische bei Lichtabschluss haltbar ist; heisse FEHLING'sche Lösung wird reducirt. Schüttelt man β-Acetobrom-Glykose (1 g) in Eisessig gelöst (25 ccm) mit Silberacetat (0,8 g), oder auch mit Silbernitrat, so erhält man Glykose-β-Pentacetat; lässt man die Lösung in 15 Theilen absolutem Methylalkohol einige Zeit stehen, oder schüttelt man sie mit Silbercarbonat oder concentrirter Silbernitratlösung, so entsteht im ersteren Falle binnen zwei bis drei Tagen, im letzteren sehr rasch β-Methyl-Glykosid (s. unten). In alkoholischer Lösung erfolgen analoge Umsetzungen.

β-Acetodichlor-Glykose oder Glykose-β-Dichlortriacetat, $C_6H_6(C_2H_3O)_3Cl_2O_4$, erhielt COLLEY (C. r. 70, 401) aus β-Acetobrom-Glykose mittelst Phosphorpentachlorid als krystallisirte, unzersetzt destillirbare, rechtsdrehende Substanz; sie reducirt erst nach dem Erhitzen mit Wasser auf 100°.

β-Acetodibrom-Glykose oder Glykose-β-Dibromtriacetat, $C_6H_7(C_2H_3O)_3Br_2O_4$, gewannen FISCHER und ARMSTRONG (B. 35, 834), indem sie die, für die Darstellung der β-Acetobrom-Glykose auf $1^1/_2$ Stunden beschränkte Einwirkungszeit des verflüssigten Bromwasserstoffes auf das β-Pentacetat, erheblich (bis zu acht Tagen) verlängerten; die Umsetzung der anfänglich gebildeten β-Acetobrom-Glykose vollzieht sich hierbei gemäss der Gleichung

$$C_{14}H_{19}O_9Br + BrH = CH_3.COOH + C_{12}H_{16}O_7Br_2.$$

Den krystallinischen Reactionsrückstand wäscht man mit Aether, trocknet ihn im Vacuum über Kalihydrat, und krystallisirt erst aus Essigester um, und dann aus warmem, mit etwas Ligroin versetztem Chloroform.

Die Verbindung krystallisirt in schönen Nadeln vom Smp.

173°, und ist schwer löslich in Wasser und Ligroin, wenig in kaltem Alkohol, Aether, Essigester und Benzol, leichter in diesen heissen Lösungsmitteln, und sehr leicht in Aceton und Chloroform. Ein Atom Brom ist nur locker gebunden, so dass schon beim Schütteln einer Lösung von 5 g der Substanz in 50 ccm Methylalkohol mit 3 g Silbercarbonat ein triacetylirtes Bromhydrin des Methyl-Glykosides entsteht (s. unten), das zweite aber sehr fest, so dass es nur durch Alkalien abgespalten werden kann, wobei sich aber unter Zersetzung Saccharin-artige Producte bilden.

Heisse Fehling'sche Lösung reducirt die Verbindung direct kaum, wohl aber stark nach dem Erwärmen mit verdünnten Säuren.

Glykose-α-Nitrotetracetat (α-Acetonitro-Glykose), $C_6H_7(C_2H_3O)_4(NO_3)O_5$, kann nach Koenigs und Knorr (B. 36, 975) nicht ebenso aus α-Glykose-Pentacetat erhalten werden, wie die isomere β-Acetonitro-Glykose (s. unten) aus dem β-Pentacetat. Nach Skraup und Kremann (M. 22, 1037) entsteht sie aber unter Umlagerung aus β-Acetochlor-Glykose, wenn man diese in ätherischer Lösung mit Silbernitrat und Natrium drei bis vier Stunden rückfliessend kocht. Sie krystallisirt in weissen Nadeln vom Smp. 92°, löst sich in Eisessig und Chloroform, zeigt in letzterer Lösung $\alpha_D = +1{,}536°$, und lagert sich schon beim Umkrystallisiren aus Alkohol in die isomere β-Verbindung um; auch beim Acetyliren erhält man nicht das α-, sondern das β-Pentacetat der Glykose.

Glykose-β-Nitrotetracetat (β-Acetonitro-Glykose) beobachtete zuerst Colley (C. r. 70, 401; Z. 20, 380), als er Glykose-β-Chlortetracetat mit concentrirter Salpetersäure behandelte. Nach Koenigs und Knorr (B. 34, 957) kann man es nicht erhalten, wenn man diese Verbindung in wässeriger oder methylalkoholischer Lösung mit Silbernitrat versetzt, dagegen entsteht es leicht, wenn man die Lösung in Chloroform (1 g in 5 ccm) allmählich und unter Kühlung mit einer Mischung (20 ccm) gleicher Theile rauchender Salpetersäure und Chloroform zusammenrührt. Am besten aber verfährt man so, dass man eine durch Eis gekühlte Lösung von 2 g Glykose-β-Pentacetat in 10 ccm trockenem Chloroform allmählich mit einer Mischung von 20 ccm rauchender Salpetersäure und 30 ccm Chloroform vermengt, sie nach 30 Minuten auf in einem Scheidetrichter befindliche Eisstücke giesst, die Chloroform-Lösung abhebt, sie mit überschüssiger kalter Sodalösung und dann mit Eiswasser wäscht,

mit geglühtem Natriumsulfat trocknet, das Chloroform abdestillirt, den Rückstand mit etwas Aether verreibt, und die krystallinische Masse aus viel heissem absolutem Alkohol umkrystallisirt.

Die β-Acetonitro-Glykose krystallisirt in grossen, farblosen, glasglänzenden, rhombischen Prismen oder Tafeln vom Smp. 150 bis 151° und vom specifischen Gewichte 1,3478 bei 18°, die durch Erwärmung oder Stoss nicht explodiren; sie ist kaum löslich in Wasser oder Ligroin, wenig löslich in Alkohol, Methylalkohol und Aether, leicht löslich in Aceton, Essigester, Benzol und Chloroform, und zeigt in letzterer Lösung $\alpha_j = +159^0$ nach COLLEY, $\alpha_D^{18} = +149^0\ 19'$ nach KOENIGS und KNORR, und $\alpha_D = +143^0\ 65'$ nach SKRAUP und KREMANN (M. 22, 1037). Sie wirkt stark reducirend, spaltet beim Erwärmen mit Reductionsmitteln Ammoniak ab, und regenerirt beim Kochen mit Wasser Salpetersäure und Glykose, während beim Kochen mit Methylalkohol β-Methyl-Glykosid entsteht, aber nicht so glatt wie aus β-Acetobrom-Glykose. Kocht man die Lösung in Eisessig mit Natriumacetat vier Stunden im Wasserbade, so erhält man Glykose-β-Pentacetat zurück; die, z. B. beim analogen Derivate der Galaktose leicht durchführbare Verseifung mittelst Silbernitrat und Natrium zum Tetracetate des Zuckers gelingt nicht, offenbar weil die Nitrogruppe fester gebunden gehalten wird (KREMANN, M. 23, 479); durch Kochen der methylalkoholischen Lösung mit Pyridin, oder mit Baryumcarbonat und etwas Pyridin, erhält man nach KOENIGS und KNORR (B. 34, 957 und 4334) das Tetracetat des β-Methyl-Glykosides (s. unten).

Glykose-Dibutyrat, $C_6H_8(C_4H_7O)_2O_5$, ist ein neutrales gelbes, bitteres, sehr hygroskopisches Oel von aromatischem Geruche, wirkt reducirend, macht auf Papier Fettflecke, und ist löslich in Alkohol und Aether, nicht aber in Wasser (BERTHELOT, a. a. O.).

Glykose-Distearat, $C_6H_8(C_{16}H_{35}O)_2O_5$, ist nach BERTHELOT ein farbloses, festes Wachs, löslich in absolutem Alkohol und in Aether.

Glykonsäure-Glykosid (Glykosido-Glykonsäure). Diese, für den Typus der sogenannten Glykosidosäuren charakteristische Verbindung wird nach FISCHER und BEENSCH (B. 27, 2484) erhalten, indem man 7 g fein gepulverte Glykose mit 10 g Glykonsäuresyrup (5 Proc. Wasser enthaltend) im Wasserbade unter Umrühren bis zur klaren Lösung erwärmt, die auf 40° abgekühlte Flüssigkeit unter Umschütteln mit Salzsäuregas sättigt, sie dann

einige Stunden stehen lässt, und die Behandlung mit Salzsäuregas so oft (fünf- bis sechsmal) wiederholt, bis das Reductionsvermögen fast ganz verschwunden ist; man giesst nun den Syrup in fünf Theile Eiswasser, neutralisirt sofort mit reinem Bleicarbonat, fällt aus dem Filtrate quantitativ das Blei mit Schwefelsäure, das Chlor mit Silberoxyd, und die Reste Schwefelsäure mit Barythydrat, klärt das Filtrat mit Thierkohle, und verdunstet es im Vacuum bei 50° zum Syrup. Versetzt man diesen mit 200 ccm trockenem Eisessig, so wird die neue Verbindung als flockiger Niederschlag gefällt, den man auf der Saugpumpe abfiltrirt und gründlich mit Aether wäscht, sogleich in den Exsiccator bringt, nach einigen Stunden mit absolutem Aether verreibt, und nach dem Abfiltriren des Aethers über Schwefelsäure trocknet.

Die Glykosido-Glykonsäure, $C_6H_{11}O_6 . C_6H_{11}O_6$, ist ein farbloses, amorphes, aus einem Gemische von Säure und Lakton bestehendes, schwach sauer schmeckendes Pulver, das sich leicht in Wasser, kaum aber in absolutem Alkohol und Aether löst. Die neutralen Salze sind amorph, und lösen sich leicht in Wasser, die basischen, z. B. das mittelst Bleiessig oder basischem Bleinitrat fällbare Bleisalz, sind in Wasser unlöslich. Das neutrale Calciumsalz, $(C_{12}H_{21}O_{12})_2 . Ca$, erhält man beim Kochen der Säure in wässeriger Lösung mit Calciumcarbonat, und beim Verdunsten des Syrupes im Vacuum; es ist eine weisse, zerreibliche, bei 100° beständige Masse, und wird durch Hefe (Hefe Frohberg, so genannt nach einer Brauerei bei Grimma in Sachsen) und Invertin nicht verändert. Beim einstündigen Erwärmen mit zehn Theilen fünfprocentiger Schwefelsäure im Wasserbade zerfällt die Glykosido-Glykonsäure in Traubenzucker und Glykonsäure; die hiernach, sowie gemäss der Isomerie der Säure mit der Maltobionsäure (s. diese) möglich erscheinende Reduction ihres Laktones zu einem Zucker $C_{12}H_{22}O_{11}$ (Isomaltose?) gelang bisher nicht.

Milchsäure-Glykosid (Glykosido-Milchsäure) erhält man, indem man einen Theil feinst gepulverten Traubenzucker in fünf Theilen durch mehrstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade möglichst entwässerter Milchsäure bei 125 bis 130° löst, auf 80° abkühlt, völlig mit Salzsäuregas sättigt, nach 1½ Tagen mit Aether fällt, den Syrup mehrmals mit Aether auslaugt, ihn sodann mit viel Essigester auskocht, bis er hart wird, hierauf in heissem Alkohol löst, mit viel Aether fällt, und im Vacuum über Schwefelsäure trocknet. Die auf dieselbe Weise nochmals gereinigte Substanz, von der man etwa 40 Proc. erhält, bildet ein weisses,

lockeres, sehr hygroskopisches Pulver, schmeckt schwach säuerlich, löst sich leicht in Wasser, wirkt nicht reducirend, und wird durch einstündiges Kochen mit fünfprocentiger Salzsäure im Wasserbade leicht und vollkommen hydrolysirt (FISCHER, B. 26, 2400; N. Z. 31, 71).

Glykosido-Glyoxylsäure(?) beobachtete BÖTTINGER (A. ph. 233, 125 und 187) als unbeständige, bei 85° zerfallende, in Wasser und Methylalkohol lösliche, in Aceton unlösliche, stark reducirende Substanz.

Glykosido-Brenztraubensäure(?) ist nach BÖTTINGER ein sehr hygroskopischer, in Wasser und Methylalkohol leicht löslicher Syrup, und färbt sich auf Zusatz eines Tropfens Ammoniak stark gelb (Chz. 23, 645).

Glykosido-Glykolsäure erhielten FISCHER und BEENSCH (B. 27, 2486), indem sie einen Theil Glykose und zwei Theile Glykolsäure im Wasserbade zusammenschmolzen, unter Kühlung mit Salzsäuregas behandelten, und weiter wie bei der Darstellung und Reinigung der Glykosido-Glykonsäure verfuhren (s. diese); den schliesslich verbleibenden Syrup löst man wiederholt in Alkohol und fällt mit Aether, wodurch die überschüssige Glykolsäure entfernt wird. Die Verbindung trocknet über Schwefelsäure zu einer weissen, amorphen, harten, nicht reducirenden Masse ein; beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt sie leicht in Traubenzucker und Glykolsäure.

Glykosido-Glycerinsäure entsteht nach FISCHER und BEENSCH (B. 27, 2486) wie die Glykosido-Glykolsäure, doch ist es vortheilhaft, den Traubenzucker anfangs in drei Theilen Glycerinsäure bei 100° zu lösen.

Glykoso-Diweinsäure, $C_6H_8(C_4H_5O_5)_2O_5$, ist nach BERTHELOT (a. a. O.) zweibasisch und giebt ein reducirendes, in Wasser lösliches Calciumsalz.

Glykoso-Tetraweinsäure, $C_6H_6(C_4H_5O_5)_4O_5$, ist nach BERTHELOT vierbasisch, findet sich in reifen Trauben, wirkt reducirend, ist nicht gährungsfähig, zerfällt beim Kochen ihrer Lösung, und bildet mit Calcium, Magnesium und Blei amorphe, weisse, ebenfalls reducirende Salze. Vermuthlich ist mit ihr die Säure identisch, die GUYARD (Bl. 41, 291) durch Zusammenschmelzen von wasserfreiem Traubenzucker und gepulverter Weinsäure erhielt.

Glykoso-Hexacitronsäure, $C_{21}H_{28}O_{23}$(?), ist einbasisch

und bildet in Wasser lösliche Calcium- und Magnesiumsalze (BERTHELOT).

Glykoso-Dibernsteinsäure, $C_6H_8(C_4H_5O_3)_2O_5$, ist nach BERTHELOT ein brauner, neutraler, in Wasser unlöslicher Syrup. BRUNNER und CHÜARD (B. 19, 600) halten den, zuerst von BUIGNET (A. ch. III, 51, 282) im Safte unreifer Trauben, Aepfel, Bananen, Stachel- und Johannisbeeren beobachteten, Jod absorbirenden Körper für Glykoso-Bernsteinsäure, $C_{14}H_{20}O_{12}$; durch Jod entsteht aus ihr vermuthlich Glykoso-Jodbernsteinsäure, die leicht in Traubenzucker und Jodbernsteinsäure zerfällt; nur die letztere, dagegen weder das Glykosid selbst, noch seine Jodverbindung, gelang es in Substanz zu isoliren. Durch drei- bis vierstündiges Erhitzen von Glykose und Bernsteinsäure auf 150 bis 180°, oder mit etwas Wasser im Druckrohre auf 130° (zwei bis drei Stunden), wurde ein Product erhalten, das schwache Jodabsorption zeigte, also vielleicht etwas Glykoso-Bernsteinsäure enthielt; Erhitzen von Glykose, Bernsteinsäure, Jod, und etwas Alkohol auf 110° (zwei bis drei Stunden), lieferte anscheinend eine geringe Menge Jodbernsteinsäure.

Glykoso-Oxyoleïnsäure. Ein Sulfosäure-Ester dieser Verbindung entsteht beim Zusammenbringen von Oelsäure mit Glykose und Schwefelsäure; er hat die Formel $C_{48}H_{96}O_{10}S_2$, löst sich in Wasser, zerfällt, beim Kochen mit Alkalien oder Wasser unter Druck, in Glykose und Oxyoleïnsulfosäure, und bildet Salze, z. B. $C_{48}H_{92}Ba_2O_{10}S_2$, $C_{48}H_{90}Cu_3O_{10}S_2$, $C_{48}H_{92}Ag_4O_{10}S_2$ (LIECHTI und SUIDA, B. 16, 2457; D. 250, 543).

Glykose-Mono- und Di-Benzoat erhält man nach BAUMANN (B. 19, 3220), wenn man eine Lösung von 5 g Glykose in 15 g Wasser mit 200 ccm zehnprocentiger Natronlauge mischt, und dazu allmählich 30 ccm Benzoylchlorid setzt, als halbflüssige, bei starkem Kochen reducirend wirkende Massen. BERTHELOT (a. a. O.) beschreibt das Dibenzoat $C_6H_8(C_7H_5O_2)_2O_5$ als gelbes, sehr bitteres, gewürzhaft riechendes Oel, das FEHLING'sche Lösung reducirt, und von Schwefelsäure völlig verkohlt wird.

Glykose-Tribenzoat, $C_6H_9(C_7H_5O_2)_3O_6$, entsteht nach KUENY (H. 14, 330), neben höheren Benzoaten, beim Benzoyliren des Traubenzuckers in fünfprocentiger Lösung, und krystallisirt in langen, bei 80° erweichenden, in Alkohol und Benzol ziemlich löslichen Nadeln; entgegen den von WEDENSKI (B. 13, 122) beschriebenen, analogen Verbindungen des Dextrins und Glykogens, wird es selbst durch kochende wässerige Alkalien nicht oder nur

sehr allmählich zerlegt, und liefert, mit starken Säuren erhitzt, viel Furol (UDRÁNSZKY und BAUMANN, B. 21, 2744), welche Reaction zu seinem Nachweise dienen kann.

Glykose-Tetrabenzoat, $C_6H_8(C_7H_5O)_4O_6$, wird nach BAUMANN (B. 19, 3220) als Hauptproduct gebildet, wenn man unter den oben angegebenen Verhältnissen die 30 ccm Benzoylchlorid auf einmal zusetzt, und kräftig schüttelt; unter dieser Bedingung geben noch 1 bis 2 mg Glykose, in 100 ccm Wasser gelöst, mit 2 ccm Benzoylchlorid nnd Natronlauge einen deutlichen flockigen Niederschlag. Das Tetrabenzoat bildet weisse Krystalle vom Smp. 60 bis 64°, zeigt Rechtsdrehung (SOROKIN, J. pr. II, 37, 311), ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Eisessig, und Benzol löslich, wirkt reducirend, und verhält sich im Uebrigen ganz wie das Tribenzoat. Nach KUENY (H. 14, 320) krystallisirt jedoch das Tetrabenzoat in Nadeln vom Smp. 141°, die bei 125° schon zu erweichen beginnen.

Glykose-Pentabenzoat, $C_6H_7(C_7H_5O_2)_5O_6$, erhält man nach SKRAUP (M. 10, 389) durch gründliches wiederholtes Benzoyliren gemäss BAUMANN's Vorschrift, nach PANORMOFF (C. 91b, 853) aber rascher und sicherer, indem man einen Theil Glykose mit sechs Theilen Benzoylchlorid und 48 Theilen Natronlauge von 18 bis 20 Proc. unter Kühlung mit Eis eine Stunde schüttelt, nach 24 Stunden das Product mit Wasser wäscht, und es wiederholt aus Alkohol von 95 Proc., und zuletzt aus Eisessig umkrystallisirt. Die reine Substanz bildet weisse Nadeln vom Smp. 179°, ist in Wasser und Aether löslich, wird durch Natriumäthylat in der Kälte glatt verseift (KUENY, H. 14, 330), ebenso durch Natriumalkoholat (BAISCH, H. 19, 339), und enthält jedenfalls keine Aldehydgruppe, da sie nicht reducirend wirkt, sich nicht mit Phenylhydrazin verbindet, und durch Salpetersäure, Chromsäure, oder Kaliumpermanganat nicht glatt oxydirt werden kann.

Glykosido-Salicylsäure, $C_6H_4<^{O\,.\,C_6H_{11}O_5}_{COOH}$, entsteht nach TIEMANN und REIMER (B. 8, 516) primär bei der Oxydation des Salicins (s. unten), konnte aber, ihrer grossen Löslichkeit und Zersetzlichkeit halber, nicht rein isolirt werden; nach SLIMMER (B. 35, 4162) ist sie in Wasser und Alkohol leicht löslich, wirkt nicht reducirend, und wird durch verdünnte Säuren und durch Emulsin glatt hydrolysirt. Das Anhydrid dieser Säure,

$$C_6H_4<^{O\,.\,C_6H_{11}O_5}_{CO\text{———}O}\quad{}^{C_6H_{11}O_5\,.\,O}_{OC}>C_6H_4,$$

erhielt MICHAEL (B. 15, 1923) durch Einwirkung von zwei Molecülen Acetochlorglykose auf ein Molecül Dinatriumsalicylat in alkoholischer Lösung; es krystallisirt in schönen Nadeln vom Smp. 184°, ist in Wasser und kaltem Alkohol unlöslich, in heissem Alkohol löslich, bildet ein krystallisirtes, bei 100° schmelzendes Octacetat, $C_{13}H_{22}(C_2H_3O)_8O_{15}$, und zerfällt beim Kochen mit Säuren oder Alkalien in Glykose und Salicylsäure. — Substituirte Glykosido-Salicylsäuren, z. B. $C_6H_3Cl<^{O.C_6H_{11}O_5}_{COOH}$, sowie die analoge Brom- und Jod-Verbindung, erhielt VAN WAVEREN durch Oxydation der substituirten Salicine mittelst Kaliumpermanganat (A. ph. 235, 266); verdünnte Säuren hydrolysiren sie zu Glykose und den substituirten Salicylsäuren.

Glykosido-Salicylsäuremethylester,

$$C_6H_4<^{O.C_6H_{11}O_5}_{COO.CH_3},$$

oder Gaultherin, findet sich nach SCHNEEGANS und GEROCK (A. ch. 232, 437) in der Rinde von Betula lenta, nach TAILLEUR (C. r. 132, 1235) in Buchen-Keimlingen, nach BOURQUELOT (C. r. 122, 1002) in den Wurzeln von Spiraea-, Filipendula-, und Polygala-Arten, und nach KREMERS und JAMÈS (C. 98, 991) wohl auch noch in anderen Salicylsäure-liefernden Pflanzen. Es krystallisirt mit einem Molecül Wasser in weissen Prismen, die sich bei 120° bräunen, und ohne eigentlich zu schmelzen Zersetzung erleiden, schmeckt sehr bitter, ist in Wasser, Alkohol, und Eisessig leicht, in Aether, Aceton, Chloroform, und Benzol fast gar nicht löslich, wirkt nur bei längerem Kochen reducirend, zeigt Linksdrehung, und wird beim Erhitzen mit verdünnten Säuren oder mit Wasser auf 140 bis 150°, sowie durch ein in der Rinde der Betula enthaltenes Enzym (nicht aber durch Emulsin oder Diastase), in Glykose und Salicylsäure-Methylester zerlegt. Das von BOURQUELOT, SCHNEEGANS (C. 97, 326), und BEYERINCK (Chz. 23, R. 211) Betulase oder Gaultherase genannte, richtiger als Gaulthero-Glykase zu bezeichnende Enzym lässt sich aus allen den erwähnten Pflanzen mittelst Glycerin ausziehen, am leichtesten aber aus Birkenrinde; es bildet ein weisses Pulver, ist trocken noch bei 130° einige Stunden beständig, giebt mit Wasser eine stark schäumende, nicht dialysirbare, leicht (besonders beim Erwärmen) zersetzliche Lösung, löst sich nicht in Alkohol, ist sehr empfindlich gegen Alkalien und Säuren, weniger gegen Sublimat, Eisenvitriol, Kupfer- und Zink-Sulfat, und vermag andere Glykoside nicht zu zerlegen.

Glykosido-Vanillinsäure, $C_8H_7O_4 . C_6H_{11}O_5 + H_2O$, entsteht bei der Oxydation des Coniferins (s. unten) mit Chromsäure oder Kaliumpermanganat; sie bildet feine Prismen vom Smp. 211°, ist in heissem Wasser und Alkohol löslich, in Aether unlöslich, zeigt stärkere Linksdrehung als Glykovanillin (s. unten), wirkt nicht reducirend, giebt ein krystallisirtes Tetracetat, und gut charakterisirte Salze, die sich mit Ausnahme des Bleisalzes in Wasser leicht lösen, und zerfällt mit Säuren oder Emulsin in Glykose und Vanillinsäure $C_8H_8O_4$ (Tiemann und Reimer, B. 8, 516, 1141; 18, 1595). Das Natriumsalz wird durch Emulsin noch leichter hydrolysirt wie die freie Säure (Slimmer, B. 35, 4162).

Glykosido-Mandelsäure, $C_8H_8O_3 . C_6H_{11}O_5$, wird aus dem Natriumsalze der Amygdalinsäure, durch Einwirkung eines wässerigen Enzymauszuges aus getrockneter Hefe, neben Traubenzucker abgespalten (Slimmer, B. 35, 4162).

Glykosido-o-Oxymandelsäure. Das Amid des Tetracetates dieser Säure erhielten Fischer und Slimmer (B. 36, 2575) durch vorsichtige Einwirkung von Salzsäure auf das, aus Blausäure und dem Tetracetate des Helicines (s. unten) entstehende Cyanhydrin $C_6H_7(C_2H_3O)_4O_5 . O . C_6H_4 . CHOH . CN$. Die Verseifung des schön krystallisirenden Amides (Smp. 113°) zur freien Säure gelang bisher nicht; Säuren ergaben o-Oxymandelsäure, jedoch anscheinend in optisch-inactiver Form, so dass eine asymmetrische Synthese nicht vorliegt.

Glykosido-Syringinsäure, $C_{15}H_{20}O_{10} + 2H_2O$, entsteht bei der Oxydation des Syringins (s. unten) mit Kaliumpermanganat (Körner, G. 18, 210), und findet sich, neben Syringin, in der Rinde von Robinia pseudoacacia (Power, Chz. 25, R. 257); sie krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln vom Smp. 208°, aus Alkohol in wasserfreien Warzen vom Smp. 214°, löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, giebt krystallisirte Salze mit Kalium nnd Baryum, und wird durch Emulsin in Glykose und Syringinsäure $C_9H_{10}O_5$ gespalten.

Glykose-Gerbsäure. Man erhält diese, nach Perkin (S. 71, 1131) vielleicht auch im Sumach aus Osyris compressa vorhandene Verbindung, indem man ein Molecül Glykose mit einem Molecül Tannin im Vacuum auf 100° erhitzt, bis kein Wasser mehr entweicht; sie ist eine feste, in Wasser und verdünnter Essigsäure lösliche Masse, deren Lösungen beim Erwärmen wieder in die Componenten zerfallen (Bayer, Chz. 14, 377).

Aus chinesischem Rhabarber gewann Gilson (C. r. 136, 385)

durch Extraction mit Aether und fortgesetzte fractionirte Fällung mit Aceton, Essigester, und Benzol die schon weiter oben erwähnten glykosidischen Gerbsäure-Verbindungen Glykogallin $C_{13}H_{16}O_{10}$ und Tetrarin $C_{32}H_{32}O_{12}$; von den durch TSCHIRCH und HEUBERGER (A ph. 240, 596) isolirten Tannoglykosiden und Anthraglykosiden, die nach GILSON (Chz. 1903, 883) nicht krystallisiren, und vermuthlich gar nicht einheitlicher Natur sind, erweisen sich diese Substanzen bestimmt als völlig verschieden. Das Glykogallin bildet monokline, würfelähnliche Krystalle vom Smp. 200°, zeigt $\beta = 103° 24'$, löst sich leicht in Wasser, Weingeist, und Methylalkohol, kaum in Aether, gar nicht in Benzol, giebt bei der Hydrolyse Glykose und Gallussäure, wird durch Bleizucker, Bleiessig, und Brechweinstein, nicht aber durch Eiweiss und Gelatine gefällt, und färbt sich mit Eisensalzen intensiv blauschwarz. Tetrarin krystallisirt in triklinen Tafeln vom Axensysteme $a:b:c = 0{,}915:1:?$, $\beta = 105{,}32°$, $\gamma = 123° 24'$, schmilzt bei 205°, löst sich leicht in Weingeist, Methylalkohol, und Aceton, schwierig in absolutem Alkohol und Essigester, gar nicht in Wasser, Aether, und Chloroform, und liefert bei der Hydrolyse Glykose, Gallussäure, Zimmtsäure, und einen aldehydähnlichen Körper, das Rheosmin, $C_{12}H_{10}O_2$.

α-Methylalkohol-Glykosid oder α-Methylglykosid erhielt zuerst FISCHER (B. 26, 2400; N. Z. 31, 68) gemäss der Gleichung $C_6H_{12}O_6 + CH_3.OH = H_2O + C_6H_{11}O_5.O.CH_3$, durch Behandlung von Traubenzucker in methylalkoholischer Lösung mit grösseren Mengen Salzsäure. Viel vortheilhafter und rascher kann es aber nach FISCHER's späterer, beim Methyl-Arabinosid bereits erwähnter Vorschrift dargestellt werden (B. 28, 1151; Z. 45, 531); man gewinnt nach dieser davon sogleich etwa 45 Proc. der Glykose, und die Mutterlauge, mit 2,5 Theilen des salzsäurehaltigen Alkohols nochmals 40 Stunden auf 100° erwärmt und dann concentrirt, liefert noch 35 Proc. der Verbindung in Gestalt feiner farbloser Nadeln, die man aus 18 Theilen heissem Alkohol, und dann aus Wasser umkrystallisirt. — An Stelle der Glykose kann man nach FISCHER zur Bereitung des α-Methyl-Glykosides auch Stärke verwenden, von der ein Theil beim 15stündigen Kochen mit zehn Theilen Methylalkohol (1 Proc. Salzsäure enthaltend) fast vollkommen gelöst wird; durch Einwirkung mit Salzsäure gesättigten Methylalkohols auf Rohrzucker, Maltose und Milchzucker wird gleichfalls α-Methyl-Glykosid gebildet (FOERG, M. 24, 237).

Bei der Darstellung des α-Methyl-Glykosides entsteht zugleich

stets auch die isomere β-Verbindung (s. unten); durch alkoholische Salzsäure wird diese bei gewöhnlicher Temperatur in die α-Verbindung umgelagert (VAN EKENSTEIN, C. 94b, 760).

Das α-Methylglykosid krystallisirt aus absolutem Alkohol in farblosen Nadeln, aus Wasser (beim langsamen Verdunsten) in prachtvollen, wasserklaren, doppeltbrechenden, centimeterlangen Krystallen, die nach TIETZE (C. 98b, 1080) dem rhombischen Systeme angehören, sphenoidisch-hemiëdrisch sind, und das Axenverhältniss $a:b:c = 0{,}767:1:0{,}359$ zeigen; es schmeckt deutlich süss, erweicht bei 160°, schmilzt bei 165 bis 166°, und ist unter 0,2 mm Druck bei 200° unzersetzt destillirbar (FISCHER und HARRIES, B. 35, 2162). Das α-Methylglykosid ist leicht in Wasser (in 1,58 Theilen), wenig in kaltem Alkohol (in 200 Theilen von 100 Proc., 62,5 Theilen von 90 Proc., 13,69 Theilen von 80 Proc.), und fast nicht in Aether löslich, zeigt in wässeriger Lösung für $c = 8\ \alpha_D^{20} = +157{,}5°$, für $c = 1\ \alpha_D^{20} = +158{,}2°$, lässt keine Multirotation erkennen, und besitzt nach FISCHER und LÖBEN (C. 1901, 895) die moleculare Verbrennungswärme 846,4 bezw. 846,7 cal für constantes Volum bezw. constanten Druck und die Bildungswärme 296,5 cal. Es giebt keine Aldehydreactionen, wirkt nicht reducirend, verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin u. s. f., und besitzt demgemäss nach FISCHER die Constitution

```
   / CH.O.CH₃
  /   |
O<   (CHOH)₂
  \   |
   \ CH
      |
     CHOH
      |
     CH₂OH,
```

die, da das Kohlenstoffatom der Gruppe $CH.O.CH_3$ asymmetrisch ist, FISCHER bereits im Vorhinein die Existenz einer zweiten, stereoisomeren Form vermuthen liess.

α-Methylglykosid widersteht kochendem Alkali stundenlang und wird durch 1½stündiges Kochen mit 10 Theilen fünfprocentiger Schwefelsäure zu etwa drei Vierteln hydrolysiert. Rascher und intensiver wirkt Salzsäure. Hefeninfusion führt bei 50° C. ebenfalls Hydrolyse herbei, wenn auch nur unvollständig (zu etwa 50 Proc.) und langsam; in Folge dessen kann man Methylglykosid mittelst Hefe, insbesondere mittelst der von

FISCHER und THIERFELDER (B. 27, 2031) geprüften Arten 1, 2, 3, 9, 10, 11 vergähren, mindestens theilweise. KALANTHAR (H. 26, 88) prüfte das Verhalten einer ganzen Reihe von Hefen gegen verschiedene Zuckerarten, nämlich: 1. Weinhefen von Assmannshausen, Bari, Bordeaux, Menes, Rauenthal und Steinberg; 2. Bierhefen aus Bayern und Rostock; 3. Weissbierhefen aus Berlin und Lichtenhain; 4. Schizosacch. Pombe und Logos; 5. Russische Hefe des Kissly-Schtschi; 6. Armenische Mazunhefe, die α) eine Art Sacch. anomalus, β) eine Torula, γ) orangerothe und δ) grüne Mazunhefe und ε) ζ) η) ϑ) viererlei andere Mazunhefen enthält; mit Ausnahme von 6β und 6δ hydrolysiren alle diese das α-Methyl-Glykosid, und zwar am schwächsten 5., am stärksten Schizosacch. Logos. Vergährung bewirken auch die Sake-Hefe (KOZAI, Chz. 24, R. 194), zahlreiche Ober-, einige Unter-, und manche wilde Hefen (LINDNER, C. 1901, 56 und 404), während nach FISCHER und LINDNER (B. 98, 958) Sacch. Marxianus, sowie Schizosacch. octosporus weder Gährung noch Inversion veranlassen; viele Hefen zeigen jedoch auch noch individuelle Unterschiede, so z. B. hydrolysirt bei Zugabe von Chloroform nur die Hefe Saaz, nicht aber die Hefe Frohberg; bei Zugabe von Aether, Thymol und Toluol hydrolysiren jedoch beide bis zu etwa 50 Proc. (FISCHER, B. 28, 1433). Das die Maltose (s. diese) hydrolysirende Enzym der Hefe, die Malto-Glykase, verhält sich gegen α-Methylglykosid ebenso wie Hefen-Invertin (FISCHER und BEENSCH, B. 27, 2985 und 3479; FISCHER, B. 28, 1433); unwirksam sind dagegen die Glykase des Schizosacch. octosporus (FISCHER und LINDNER, B. 28, 958), das Emulsin und Myrosin (FISCHER und BEENSCH), die Malto-Glykase des Pferde- und Rinderblut-Serums (FISCHER, B. 28, 1433), sowie die sämmtlichen schon weiter oben erwähnten Enzyme thierischen Ursprunges, die FISCHER und NIEBEL prüften (C. 95, 449).

Die Schimmelpilze Amylomyces α und β vergähren α-Methylglykosid nicht (SITNIKOFF und ROMMEL, Bl. 18, 1049), wohl aber Mucor mucedo und alternans (POTTEVIN, Bioch. 1, 442). Milchsäuregährung erregen nur die Mikroben der Classe 5 von HENNEBERG (C. 1901b, 650; Ö. 30, 1065).

α-Methylglykosid-Tetranitrat, $C_7H_{10}(NO_2)_4O_6$, erhielten WILL und LENZE (B. 31, 68) in glänzenden quadratischen Tafeln vom Smp. 49 bis 50°, die sich bei 135° rasch, bei 50° binnen 12 Tagen zu 26 Proc. zersetzen; es zeigt $\alpha_D^{20} = +140°$ (für $c = 6{,}2$ in Alkohol), reducirt langsam heisse FEHLING'sche Lösung, und

regenerirt, in alkoholischem Ammoniak gelöst und mit Schwefelwasserstoff behandelt, das Glykosid.

α-Methylglykosid-Triacetat. Ein Bromhydrin dieser Verbindung $C_6H_7Br(C_2H_3O)_3O_5 . O . CH_3$, gewannen FISCHER und ARMSTRONG (B. 35, 834), wie bereits angegeben, aus Acetodibrom-Glykose in methylalkoholischer Lösung mittelst Silbercarbonat; es krystallisirt in weissen Nadeln vom Smp. 126°, ist schwer löslich in heissem Wasser und Ligroin, leichter in Alkohol und Aether, sehr leicht in Chloroform, Essigester und Benzol, und wirkt erst nach dem Erwärmen mit Säuren reducirend.

α-Methylglykosid-Tetracetat, $C_7H_{10}(C_2H_3O)_4O_6$, stellten FISCHER uud ARMSTRONG durch Schütteln einer methylalkoholischen Lösung von α-Acetochlor-Glykose mit Silbercarbonat dar (C. 1901, 884; B. 34, 2894), KOENIGS und KNORR durch einstündiges Kochen von 4 g α-Methylglykosid mit 20 ccm Essigsäureanhydrid und 2 g entwässertem Natriumacetat im Wasserbade (B. 34, 970), und MOLL auch durch Acetyliren des α-Methylglykosides mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink (R. 21, 42). Es krystallisirt aus Alkohol in glänzenden kleinen Prismen vom Smp. 100 bis 101°, und aus Benzol mit 1 Mol. Krystallbenzol, das an der Luft alsbald entweicht (MOLL, a. a. O.), ist unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heissem Wasser (in 30 Theilen), löslich in absolutem Alkohol und Benzol, und zeigt in ersterer Lösung nach MOLL $\alpha_D^{20} = +137^\circ 17'$, in letzterer $\alpha_D^{20} = +175^\circ 35'$; es wirkt nicht reducirend, und wird durch 15 Minuten langes Kochen mit Barythydrat glatt zu α-Methylglykosid verseift.

α-Methylglykosid-Trimethylat erhielten PURDIE und IRVINE (N. 86, 191; P. S. 19, 192; S. 83, 1021 und 1037), indem sie zu einer Lösung von α-Methylglykosid in kaltem Methylalkohol allmählich eine Mischung von 2 Mol. Jodmethyl und 1 Mol. Silberoxyd in grossem Ueberschusse setzten, nach Beendigung der Reaction eine Stunde rückfliessend kochten, den Alkohol abdestillirten, das Filtrat mit Aether auszogen, und den Extract im Vacuum destillirten; die Verbindung geht unter 17 mm Druck bei 167 bis 170°, unter 12 mm Druck bei 155 bis 157° über, und ist eine dicke, farblose, in Wasser, Alkohol, Aether und Jodmethyl leicht lösliche Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 1,1656, die in Alkohol gelöst für $c = 5$ $\alpha_D^{20} = +150{,}2^\circ$ zeigt, nicht reducirend wirkt, und bei der Hydrolyse Trimethyl-Glykose giebt (s. unten).

α-Methylglykosid-Tetramethylat entsteht statt des Tri-

methylates, wenn man die Reaction bei Siedehitze stattfinden lässt, wobei vermuthlich auch die schwerer angreifbare endständige CH_2OH-Gruppe zur Umsetzung gebracht wird; es ist eine farblose, dicke Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 1,10, die unter 17 mm Druck bei 145° destillirt, $\alpha_D^{20} = +152,61°$ zeigt, nicht reducirend wirkt, und bei der Hydrolyse Tetramethyl-Glykose liefert (s. unten).

α-Methylglykosid-Monoformal gewannen LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN (Amst. Akad. 1902, 152) als weissen Syrup.

β-Methylalkohol-Glykosid oder β-Methylglykosid. Diese von FISCHER vorausgesehene Verbindung beobachtete VAN EKENSTEIN (C. 94b, 760) bei Anwendung von 28 procentiger Salzsäure zur Condensation; neutralisirt man, sobald das Reductionsvermögen geschwunden ist, mit Bleicarbonat, fällt das Bleichlorid mit Silbersulfat, und filtrirt, so enthält die Lösung gleiche Theile α- und β-Methylglykosid. Einwirkung der alkoholischen Salzsäure ist zu vermeiden, weil diese schon bei gewöhnlicher Temperatur die β- in die isomere α-Verbindung umlagert. Stellt man α-Methylglykosid nach der neueren Vorschrift FISCHER's dar (B. 28, 1151; Z. 45, 531), so scheidet sich das β-Methylglykosid aus dessen erster Mutterlauge ab, wenn man sie, zum Syrup eingedickt, mehrere Wochen oder, bis zur beginnenden Trübung mit Aether versetzt, drei bis acht Tage stehen lässt; durch Absaugen, Abpressen, und fractionirtes Krystallisiren aus absolutem und aus 80 procentigem Alkohol, unter Bestimmung der Löslichkeit und Rotation, kann man es vom beigemischten α-Methylglykoside trennen und etwa 10 Proc. vom Gewichte der Glykose in reiner Form erhalten. Aus β-Acetobrom-Glykose entsteht β-Methylglykosid allmählich (in zwei bis drei Tagen) beim Stehen, rascher beim Erwärmen einer Lösung von einem Theile der Verbindung in 15 Theilen absolutem Methylalkohol, sowie beim Schütteln dieser Lösung mit Silbercarbonat oder concentrirter Silbernitratlösung (KOENIGS und KNORR, B. 34, 957).

β-Methylglykosid krystallisirt aus 200 Theilen heissem Eisessig in farblosen, schillernden Blättern, aus Alkohol in glänzenden Blättern, aus Wasser in grossen, klaren, doppeltbrechenden Säulen, die nach TIETZE (C. 98b, 1081) dem quadratischen Systeme angehören und das Axenverhältniss $a:c = 1:0,804$ besitzen. Sie schmecken süss, enthalten $^1/_2$ Mol. Krystallwasser, und schmelzen bei 108 bis 110°, nach zweistündigem Erwärmen im Dampftrockenschranke aber bei 104 bis 105° (KOENIGS und KNORR, B. 34, 965). Die Sub-

stanz ist fast unlöslich in Aether, löst sich wasserfrei in 1,72 Theilen Wasser, in 66,7 Theilen Alkohol von 100 Proc., 23,8 Theilen von 90 Proc., 11,76 Theilen von 80 Proc., zeigt (wasserhaltig) für $c = 8\ \alpha_D^{20} = -31,85^0$ und für $c = 1\ \alpha_D^{20} = -32,25^0$, und besitzt nach FISCHER und LÖBEN (C. 1901, 895) die Verbrennungswärme 4355 cal. für 1 g, 844 g bezw. 855,2 cal. für 1 Mol. bei constantem Volum bezw. Druck, und die Bildungswärme 298 cal., so dass also in dieser Hinsicht die α- und β-Verbindungen fast völlig übereinstimmen.

Verdünnte Säuren hydrolysiren die β- leichter als die α-Verbindung (FISCHER, B. 27, 2895 und 3479). Inversion und Vergährung veranlassen nur wenige Ober-, aber keine Unter-Hefen (LINDNER, C. 1901, 56 und 404); die Malto-Glykase der Hefe, die Lakto-Glykase der sogen. Milchzuckerhefe, und das Myrosin wirken nicht ein, leicht und rasch aber das Emulsin, das die α-Verbindung gar nicht verändert (FISCHER, a. a. O.). Von thierischen Enzymen hydrolysirt nur, jedoch sehr schwach, das aus dem Dünndarm der Pferde bereitete (FISCHER und NIEBEL, C. 95, 499).

Die Schimmelpilze Amylomyces α und β vergähren nicht, angeblich aber Sachsia suaveolens und der Weinbouquet-Schimmel, falls es sich hierbei nicht um blosse Verbrennung handelt.

β-Methylglykosid-Tetracetat, $C_7H_{10}(C_2H_3O)_4O_6$, entsteht nach KOENIGS und KNORR (C. 1900b, 180; B. 34, 966 und 4334) aus Acetobrom-Glykose bei vierstündigem rückfliessendem Kochen der absolut-methylalkoholischen, mit etwas Pyridin versetzten Lösung im Wasserbade, ferner bei Einwirkung concentrirter Silbernitratlösung, und endlich beim siebenstündigen Schütteln einer Lösung von 8,4 g in 126 ccm absolutem Methylalkohol mit 8,5 g Silbercarbonat. Aus β-Acetonitro-Glykose erhält man es, indem man 1 g mit 25 ccm absolutem Methylalkol und 0,23 g Pyridin 24 Stunden rückfliessend im Wasserbade kocht, oder besser, indem man 0,6 g mit 15 ccm absolutem Methylalkohol, 2 g feingepulvertem, trockenem Baryumcarbonat, und etwas Pyridin im Wasserbade unter Schütteln zehn Stunden auf 60° erwärmt, das Filtrat eindampft, den Rückstand mit Aether aufnimmt, die Lösung nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen mit geglühtem Natriumsulfat eindampft, und die Krystalle aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Die Verbindung bildet grosse, glasglänzende, rhombisch-bisphenoidische Tafeln vom Axenverhältnisse $a:b:c = 0,7634:1:0,4638$, krystallisirt nach MOLL (R. 21, 42) aus Benzol ohne Krystallbenzol, und ist durch Pulvern leicht

pyroelektrisch erregbar; sie sintert bei 102°, schmilzt bei 104 bis 105°, löst sich wenig in kaltem Wasser und heissem Ligroin, leichter in kaltem Methylalkohol, leicht in Aether, Aceton, Essigester, Eisessig, Chloroform und Benzol, und zeigt in letzterer Lösung $\alpha_D = -23^{\circ} 6'$, oder nach MOLL (a. a. O.) $\alpha_D^{20} = -27^{\circ} 20'$. Sie wirkt nicht reducirend, und wird durch Schütteln mit n-Natronlauge oder Baryhydrat schon in der Kälte glatt verseift.

β-Methylglykosid-Monoformal gewannen LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN (Amst. Akad. 1902, 152) in weissen Krystallen vom Smp. 136°; es ist optisch-inactiv.

Glykose-Dimethylacetal, $CH_2OH.(CHOH)_4.CH.(O.CH_3)_2$, das Analogon des Glykose-Mercaptales (s. unten), entsteht wahrscheinlich bei der Darstellung des α- und β-Methyl-Glykosides mittelst verdünnter Salzsäure zugleich mit den beiden Glykosiden (oder sogar primär?); die beste Ausbeute erhält man aber, wenn man 1 Theil fein gepulverten wasserfreien Traubenzucker mit 20 Theilen Methylalkohol, der 1 Proc. Salzsäure enthält, bei Zimmertemperatur 10 bis 12 Stunden (bis zur völligen Lösung) schüttelt, die mit Silbercarbonat neutralisirte Lösung im Vacuum eindampft, und den Rückstand mit Essigester auslaugt. Beim Verdunsten hinterbleibt das Glykose-Dimethylacetal als farbloser, süsser, leicht in Wasser und Alkohol, wenig in Aceton und Essigester löslicher Syrup, der nicht reducirend wirkt, und sich nicht mit Phenylhydrazin verbindet. Diastase, Emulsin, und Hefeninfusion verändern ihn nicht; verdünnte methylalkoholische Salzsäure bildet zunächst die beiden Methyl-Glykoside (und zwar das α-Glykosid vorwiegend), wobei zwischen den drei Substanzen ein Gleichgewichtszustand eintritt, — vermuthlich weil die Reaction auch umkehrbar ist; bei Einwirkung von warmen wässerigen Säuren entsteht d-Glykose (FISCHER, B. 28, 1146; N. Z. 34, 181).

α-Aethylalkohol-Glykosid oder α-Aethylglykosid, $C_6H_{11}O_5.O.C_2H_5$, wurde zuerst von FISCHER (B. 26, 2400; N. Z. 31, 70), sowie von FISCHER und BEENSCH (B. 27, 2479) in ähnlicher Weise dargestellt wie α-Methylglykosid, und als übereinstimmend mit der sogen. Diglykose erkannt, die GAUTIER durch Einleiten von Salzsäuregas in alkoholische Traubenzuckerlösung erhalten hatte (Bl. II, 22, 145; B. 7, 1549), und von der DEMOLE (B. 12, 1936) glaubte, sie entstehe durch Verseifung ihres, vermeintlich von SCHÜTZENBERGER und NAUDIN gewonnenen Octacetates (Bl. II, 12, 204), das aber schon FRANCHIMONT mit

Glykose-β-Pentacetat identificirte (C. 92b, 706; B. 25, R. 911). Nach der neueren Methode FISCHER's (B. 28, 1153; Z. 45, 531), mittelst sehr verdünnter Salzsäure, lässt sich α-Aethylglykosid ganz ebenso wie die Methylglykoside gewinnen, jedoch ist es vortheilhaft, 72 Stunden lang zu erwärmen; die Lösung concentrirt man direct, kocht den Syrup (der etwa doppelt so viel wiegen soll wie der angewandte Traubenzucker) mit 25 Theilen Essigester einige Stunden rückfliessend aus, verdunstet hierauf den Essigester, löst den Rückstand in einem Theile absolutem Alkohol, und lässt mehrere Tage stehen; die Mutterlauge giebt, in zwei bis drei Theilen heissem Aceton gelöst, eine zweite Krystallisation.

Das α-Aethyl-Glykosid krystallisirt in schönen, wasserhellen, schwach doppeltbrechenden Nadeln und Säulen, die nach TIETZE (C. 98b, 1081) dem rhombischen Systeme angehören, sphenoidisch-hemiëdrisch sind, und das Axenverhältniss $a:b:c = 0{,}850:1:0{,}594$ besitzen; über Phosphorsäureanhydrid im Vacuum getrocknet, schmelzen sie bei 113 bis 114°, und sind nicht zerfliesslich. Die Verbindung schmeckt deutlich süss, löst sich kaum in Aether, leicht in Wasser und heissem Alkohol, sehr leicht in heissem Essigester, zeigt für $c = 9$ $\alpha_D^{20} = +150{,}6°$, und ist nicht multirotirend; erwärmt man 1 g mit 10 ccm Methylalkohol, der 0,05 g Salzsäuregas enthält, 30 Stunden auf 100° und concentrirt auf $^1/_3$ des Volumens, so krystallisiren etwa 0,4 g α-Methylglykosid, und umgekehrt lässt sich auch dieses auf analogem Wege in α-Aethylglykosid überführen. Bei kurzem Kochen wirkt letzteres nicht reducirend. Verdünnte heisse Säuren hydrolysiren es leicht und rasch, Hefeninfusion und Hefen-Invertin langsamer (letzteres bei 50° binnen 20 Stunden zu 50 Proc.); die von FISCHER und THIERFELDER geprüften Hefenarten 1, 2, 3, 9, 10 veranlassen daher theilweise Vergährung (B. 27, 2031). Emulsin ist ohne jede Wirkung (FISCHER, B. 27, 2985). Ein Monoformal gewannen LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN nur als Syrup (Amst. Akad. 1902, 152).

β-Aethylalkohol-Glykosid oder β-Aethylglykosid lässt sich nach keiner der von FISCHER bewährt befundenen Methoden isoliren, bildet sich aber nach KOENIGS und KNORR (C. 1900b, 180; B. 34, 971) beim Stehen einer alkoholischen Lösung von β-Acetobrom-Glykose, und bei der Verseifung seines, aus dieser Verbindung gewonnenen Tetracetates (s. unten).

β-Aethylglykosid ist ein farbloser Syrup, löst sich leicht in

Wasser und Alkohol, schwer in heissem Essigester, zeigt Linksdrehung von etwa $\alpha_D^{20} = -30^0\ 7'$, und wird nicht durch die Hefenenzyme, leicht aber durch Emulsin hydrolysirt.

β-Aethylglykosid-Tetracetat, $C_8H_{12}(C_2H_3O)_4O_6$, entsteht, ebenso wie die analoge Methylverbindung, aus β-Acetobromglykose in alkoholischer Lösung beim Kochen mit Baryumcarbonat und etwas Pyridin, oder beim Schütteln mit viel überschüssigem Silbercarbonat. Es krystallisirt in farblosen Prismen vom Smp. 106°, zeigt die nämlichen Löslichkeitsverhältnisse wie β-Methylglykosid-Tetracetat, und besitzt Linksdrehung $\alpha_D^{20} = -27^0\ 4'$ (in Chloroform); es wirkt nicht reducirend, und wird beim Schütteln mit n-Natronlauge oder Barythydrat schon in der Kälte glatt zu β-Aethylglykosid verseift.

Trimethyl-Glykose, $C_6H_9(CH_3)_3O_6$, gewannen Purdie und Irvine (Pr. S. 19, 192; S. 83, 1021 und 1037) durch Hydrolyse der Trimethylverbindung des α-Methyl-Glykosides mit verdünnter Salzsäure; es ist ein zäher, in Wasser und organischen Solventien leicht löslicher Syrup, siedet unter 9 mm Druck bei 194°, zeigt in Methylalkohol gelöst $\alpha_D^{20} = +79^0$, wirkt reducirend, giebt bei der Oxydation Trimethyl-Glykonsäure, und liefert ein öliges Hydrazon.

Tetramethyl-Glykose, $C_6H_8(CH_3)_4O_6$, erhielten die genannten Autoren auf die nämliche Weise aus dem Tetramethylate des α-Methyl-Glykosides; es krystallisirt aus Ligroin in weissen Nadeln vom Smp. 81 bis 83°, siedet unter 20 mm Druck bei 185°, zeigt in Alkohol gelöst für $c = 5$ $\alpha_D^{20} = +78{,}2^0$ (ohne Multirotation), wirkt reducirend, giebt bei der Oxydation Tetramethyl-Glykonsäure, und liefert ein syrupöses Hydrazon.

Pentamethyl-Glykose, $C_6H_7(CH_3)_5O_6$, entsteht aus der vorigen Verbindung beim Behandeln mit Jodmethyl und Silberoxyd, krystallisirt in weissen Sternen vom Smp. 42 bis 43°, siedet unter 8 mm Druck bei 124 bis 127°, zeigt in Alkohol gelöst für $c = 5$ $\alpha_D^{20} = -13{,}99^0$, und reducirt ammoniakalische Silberlösung, nicht aber Fehling'sche Lösung.

Diäthyl-Glykose, $C_6H_8(C_2H_5)_2O_6$ (?), entsteht nach Berthelot durch mehrtägiges Erhitzen von Glykose oder Rohrzucker mit Aetzkali und Bromäthyl auf 100°; sie bildet ein farbloses, bitteres, nicht flüchtiges Oel von schwachem Geruche, ist löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser, wirkt reducirend, und zerfällt mit verdünnter Schwefelsäure in Glykose und Alkohol.

Propyl-, Isopropyl-, Amyl- und Allyl-Glykosid erhielt FISCHER auf gleiche Weise wie das Methylglykosid, und fand sie diesem ganz analog; das Propylglykosid z. B. ist eine weisse, harte, amorphe, farblose Masse, die stark hygroskopische Eigenschaften zeigt, und nicht reducirend wirkt (B. 27, 2483). Ein syrupöses Monoformal des Amyl-Glykosides beobachteten LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN (Amst. Akad. 1902, 152).

Benzylalkohol-Glykosid oder Benzylglykosid. Zu seiner Darstellung übergiesst man einen Theil feinstes Traubenzuckerpulver mit sechs Theilen Benzylalkohol, sättigt unter Abkühlen mit Salzsäuregas, lässt vier bis fünf Stunden unter öfterem Schütteln bei Zimmertemperatur stehen, giesst nach weiteren zwei Stunden in das mehrfache Volum Eiswasser, neutralisirt sofort mit Baryumcarbonat, schüttelt das Filtrat mit Aether aus, um Reste Benzylalkohol zu entfernen, verdunstet es sodann im Vacuum, laugt den Rückstand mit absolutem Alkohol aus, versetzt die alkoholische Lösung mit 1 Vol. Aether, concentrirt das Filtrat, kocht den Syrup mit viel Essigester aus, und dickt diese Lösung abermals ein, worauf der Syrup theilweise krystallinisch erstarrt. Die Verbindung, von der man nach dieser Methode, die sich hier besser bewährt als FISCHER's neuere (B. 28, 1153; Z. 45, 531), etwa 70 Proc. Ausbeute erhält, ist in Wasser und Alkohol leicht, in heissem Essigester ziemlich, in Aether wenig löslich, schmeckt bitter und beissend, wirkt schwach reducirend, und wird durch fünfprocentige Salzsäure leicht hydrolysirt (FISCHER, B. 26, 2400; N. Z. 31, 71). Hefeninfusion und Emulsin zerlegen sie beide theilweise, vermuthlich weil sie aus zwei stereoisomeren Verbindungen besteht (FISCHER, B. 27, 2985).

Aethylenglykol-Glykosid erhält man, indem man 1 Theil Glykose in 0,5 Theilen heissen Wassers löst, 3 Theile reinen Aethylenglykol zufügt, unter Abkühlung Salzsäuregas einleitet, nach 16 Stunden in 6 Theile Eiswasser giesst, mit Baryumcarbonat neutralisirt, das Filtrat im Vacuum verdunstet, den Syrup mit Alkohol auslaugt, diesen verdunstet, den Rückstand mit Alkohol aufnimmt, und die Lösung mit 1 Vol. Aether fällt. Der Körper ist ein farbloser Syrup von süssem Geschmacke, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aceton und Essigester, wirkt nicht reducirend, und wird durch Salzsäure leicht hydrolysirt (FISCHER, B. 26, 2400; N. Z. 31, 71).

Glycerin-Glykosid erhält man nach FISCHER und BEENSCH (B. 27, 2483), indem man einen Theil fein gepulverte Glykose

in zwei Theilen reinem, käuflichem Glycerin auf dem Wasserbade löst, die erkaltete Flüssigkeit unter guter Kühlung mit Salzsäuregas sättigt, einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen lässt, wiederum Salzsäuregas einleitet, und hiermit fortfährt, bis das Reductionsvermögen verschwunden ist, hierauf in zwei Theile Eiswasser eingiesst, sofort mit reinem Baryumcarbonat neutralisirt, zwecks Zersetzung von Clorhydrinen mit Barythydrat schwach alkalisch macht, nach einer Stunde mit Kohlensäure wieder neutralisirt, und das Filtrat im Vacuum bei 50° verdunstet; den Syrup kocht man zur Entfernung des Chlorbaryums mit zehn Theilen absoluten Alkohols aus, behandelt den Rückstand noch mehrmals ebenso, concentrirt, löst in wenig warmem Wasser, entfernt die Reste des Chlorbaryums durch Schütteln mit fein gepulvertem Silbersulfat, fällt aus dem Filtrate Spuren Silber quantitativ mit Salzsäure, und Spuren Schwefelsäure ebenso mit Barythydrat, und verdunstet bei 50° im Vacuum; den Syrup löst man wiederholt in absolutem Alkohol, und fällt mit Aether, wodurch alles Glycerin in der Lauge zurückbleibt. Man erhält schliesslich das Glyceringlykosid als farblosen, süssen, sehr dicken Syrup, der in Wasser und Alkohol leicht, in Aether kaum löslich ist, nicht reducirend wirkt, und von verdünnten Säuren mit Leichtigkeit hydrolysirt wird; Hefeninfusion und Emulsin zerlegen ihn nach FISCHER (B. 27, 2985) beide theilweise, was auf das Vorhandensein zweier Isomerer hinweist.

Glykose-Aethylmercaptal. Zur Darstellung dieser Verbindung löst man bei gewöhnlicher Temperatur 70 g fein gepulverten Traubenzucker in 70 g rauchender Salzsäure vom specifischen Gewichte 1,19 unter Schütteln in einer Stöpselflasche auf, schüttelt die mittelst Eis gekühlte Lösung allmählich mit 40 g Aethylmercaptan (in vier Portionen zu 10 g) zusammen, erwärmt schwach, sobald alles aufgelöst ist, und kühlt dann wieder ab. Bei Anwendung von Salzsäure beginnt schon nach 10 bis 20 Minuten Krystallisation; Bromwasserstoff (specifisches Gewicht 1,49), Schwefelsäure (von 50 Proc.), Salpetersäure (specifisches Gewicht 1,16), oder Zinkchlorid (von 50 Proc.) wirken erheblich langsamer. Nach vier Stunden saugt man den Krystallbrei ab, wäscht mit etwas kaltem Alkohol, presst stark aus, und krystallisirt wiederholt aus vier Theilen heissem, absolutem Alkohol, und dann aus heissem Wasser um. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung:

$$C_6H_{12}O_6 + 2\ C_2H_5.SH = H_2O + C_{10}H_{22}O_5S_2.$$

Das Mercaptal bildet schneeweisse, fein verfilzte Nadeln oder dünne Blättchen vom Smp. 127 bis 128° und ist fast geruchlos, von bitterem Geschmacke, aber nicht giftig; beim Erhitzen ist es in kleinen Mengen destillirbar, der grösste Theil aber zersetzt sich, wobei ein in Aether lösliches, nach gebratenen Zwiebeln riechendes Oel entsteht. In kaltem Wasser, Aether und Benzol ist es schwer, in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich, und zeigt in wässeriger Lösung Linksdrehung, bei $t = 50^0$ $\alpha_D^{50} = -29{,}8^0$. Es löst sich auch ziemlich leicht in rauchender Salzsäure (bei gewöhnlicher Temperatur in zwei Theilen), doch zersetzt sich die Lösung innerhalb einiger Tage, unter Bildung eines leicht löslichen, schwefelhaltigen, nicht reducirenden Körpers. Das Mercaptal selbst wirkt nicht reducirend, verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin, wird von Brom und salpetriger Säure unter Abscheidung eines schwefelhaltigen Oeles zersetzt, von verdünnten Säuren, Silbernitrat, und Quecksilberchlorid hydrolysirt (in der Kälte langsam, beim Erwärmen sehr rasch), und in alkoholischer Lösung durch Kaliumpermanganat zu einer schwefelhaltigen Säure oxydirt, die noch ein Derivat der Glykose ist, und ein in Alkohol leicht lösliches Kaliumsalz bildet.

Das Mercaptal besitzt schwach saure Eigenschaften, es löst sich in verdünnten wässerigen Alkalien, und wird durch Säurezusatz wieder abgeschieden. Löst man es in fünf Theilen Methyl- oder Aethyl-Alkohol, der etwas mehr als die theoretische Menge Natrium gelöst enthält, in gelinder Wärme auf, und kühlt dann stark ab, so krystallisirt das Salz $C_{10}H_{21}S_2O_5Na$, das sich leicht in heissem Alkohol löst, und durch Wasser, oder beim Erwärmen mit Jodmethyl auf 60°, unter Regeneration des Mercaptales zersetzt wird; die entsprechende Kaliumverbindung verhält sich analog, und ist in kalter, starker Kalilauge wenig löslich (FISCHER, B. 27, 674). Gährungsfähig ist das Mercaptal nicht, doch verhindert seine Gegenwart auch nicht die Gährung reinen Traubenzuckers (FISCHER und THIERFELDER, B. 27, 2031); Hefeninfusion und Emulsin verändern es nicht (FISCHER, B. 28, 1430).

Glykose-Amylmercaptal, $C_6H_{12}O_5(S.C_5H_{11})_2$. Schüttelt man eine Lösung von 5 Theilen Traubenzucker in 20 Theilen Salzsäure vom specifischen Gewichte 1,19 mit 6 Theilen Amylmercaptan zusammen, und erwärmt auf 35 bis 40°, so erstarrt die Lösung binnen etwa 15 Minuten, zumeist spontan, stets auf Wasserzusatz. Die gut ausgewaschene und aus heissem Alkohol umkrystallisirte (einheitliche ?) Verbindung bildet feine weisse

Nadeln vom Smp. 138 bis 142°, ist fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in verdünntem Alkali, wenig löslich in heissem Wasser, ziemlich löslich in heissem Alkohol, und wird durch sechsprocentige Salzsäure bei Wasserbadwärme langsam hydrolysirt (FISCHER, B. 27, 678).

Glykose-Aethylen-Mercaptal,

$$CH_2OH.(CHOH)_4.CH<{S.CH_2 \atop S.CH_2},$$

stellte LAWRENCE nach derselben Methode dar wie die analoge Arabinoseverbindung (B. 29, 548; N. Z. 36, 15). Es bildet eine verfilzte Masse feiner Nadeln, die bei 143° schmelzen und sich oberhalb 143° zersetzen, krystallisirt aber beim Verdunsten einer wässerigen zehnprocentigen Lösung auch in schönen Pyramiden; es ist geruchlos, schmeckt bitter, löst sich wenig in kaltem Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Ligroin, leichter in heissem Alkohol (in 30 Theilen) und kaltem Wasser (in 12 Theilen), und leicht in heissem Wasser (in 3 Theilen), zeigt für $c = 10,8$ α_D^{20} $= -10,81°$, wird bei mehrstündigem Kochen mit fünfprocentiger Salzsäure nicht angegriffen, durch Brom aber gespalten.

Glykose-Trimethylen-Mercaptal, $C_6H_{12}O_5.C_3H_6S_2$, krystallisirt in feinen Nadeln vom Smp. 130°, schmeckt bitter, löst sich in 9 Theilen kaltem Wasser, 15 Theilen heissem Wasser, und 16 Theilen Alkohol, und gleicht im Uebrigen dem Aethylen-Mercaptal (LAWRENCE, a. a. O.).

Glykose-Benzyl-Mercaptal, $C_6H_{10}O_5.(S.CH_2.C_6H_5)_2$, stellten FISCHER (B. 27, 679) und später LAWRENCE dar; es bildet feine weisse Nadeln vom Smp. 133°, ist geruchlos, löst sich in 50 Theilen heissem Wasser und 8 Theilen heissem Alkohol, und verhält sich im Uebrigen wie die vorgenannten Mercaptale.

Glykosido-Salicylalkohol, $C_6H_4<{O.C_6H_{11}O_5 \atop CH_2OH}$, ist das Glykosid Salicin, das in den Rinden, Blättern, Zweigen und Blüthen vieler Weiden- und Pappelarten, in den Blüthenknospen der Spiraea ulmaria, sowie in verschiedenen anderen Pflanzentheilen vorkommt (PIRIA, A. ch. II, 69, 281; BUCHNER, A. 88, 284), und zwar nach JOWETT und POTTER (C. 1902b, 803) in je nach Species, Geschlecht, Jahreszeit, Witterung u. s. f. sehr wechselnden Mengen, das aber auch synthetisch durch Reduction des Helicins erhalten wurde (s. dieses). Salicin krystallisirt in weissen Nadeln oder grossen rhombischem Prismen vom specifischen Gewichte 1,43, schmilzt bei 201° zu einem weissen Glase (TAMMANN, Z. Ph.

25, 477), erstarrt dann wieder krystallinisch, und zerfällt bei 230 bis 240° in Glykosan und Saliretin, C_7H_6O (Schiff, B. 14, 302); in kaltem Wasser ist es wenig, in heissem, sowie in Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich, ergiebt die normale Gefrierpunkts-Erniedrigung $\frac{\Delta}{m} = 1{,}83$ bis 1,87, $\frac{\Delta}{m^1} = 1{,}83$ bis 1,84 (Loomis, Z. Ph. 37, 413), und zeigt wasserfrei bei $t = 15$ und $c = 1$ bis 3, die Rotation $\alpha_j = -(65{,}17 - 0{,}63\,c)$ nach Hesse (A. 176, 89), $\alpha_D = -62{,}56^0$ bei $d_4^{20} = 1{,}01352$ und $p = 4{,}9380$ nach Landolt (B. 18, 1600), und in Alkohol oder Methylalkohol von 50 Proc. gelöst, bei $t = 22$ bis 26° und $q = 90$ bis 96, $\alpha_D = -(50{,}30^0 + 0{,}05026\,q)$ nach Sorokin (J. pr. II, 37, 329). Die Verbrennungswärme beträgt nach Fischer und Löben (C. 1901, 895) für 1 g 5325 cal, für 1 Mol. bei constantem Volumen bezw. Druck 1523,0 bezw. 1523,6 Cal, und die Bildungswärme 323,4 Cal.

Concentrirte Schwefelsäure löst Salicin mit intensiv rother Farbe, Salpetersäure oxydirt zu Helicin (s. unten) und hinterlässt beim Abdampfen einen lichtgelben Rückstand, der sich beim Erwärmen mit Alkalien dunkelgelb, mit Cyankalium blutroth färbt (Formanek, Chz. 19, R. 259); Kaliumpermanganat oxydirt zu Glykosalicylsäure (s. oben). Alkalien wirken nicht ein; beim Kochen mit Wasser bei 150 bis 170°, sowie mit verdünnten Säuren erfolgt Hydrolyse zu d-Glykose und Saliretin, wobei jedoch zuweilen ein Zwischenproduct „Saligenin-Glykose“ entstehen soll, das aber von Voswinkel nur unzureichend beschrieben und charakterisirt wurde (C. 1900, 771). Hefen-Invertin erweist sich nach Fischer nicht als verändernd (B. 27, 2985), dagegen hydrolysiren nach Sticker (C. 89, 600) Ptyalin und auch Emulsin zu Glykose und Saligenin (Salicylalkohol); ebenso verhalten sich die dem Emulsin sehr ähnlichen Enzyme, die nach Hérissey (J. ph. VI, 7, 577) in vielen Flechten vorkommen, und nach Behrens (C. 98 b, 1027), Brunstein (Chz. 25, R. 96) und Kohnstamm (Chz. 25, R. 96) auch in höheren Pilzen auftreten, z. B. in Agaricus melleus (Hausschwamm), und in Schimmelpilzen, z. B. Penic. glaucum und luteum, Botrytis cinerea, Oidium fructigenum u. s. f. Diese Pilze spalten jedoch das Salicin nicht, wenn zugleich Glykose, Rohrzucker oder Stärke zugegen sind, oder wenigstens nicht eher, als bis sie diese leichter assimilirbaren Stoffe verbrannt haben (Puriewitsch, Bot. 16, 368).

Salicin giebt Natrium- und Blei-Verbindungen, sowie schön krystallisirte Halogen-Substitutionsproducte; diese liefern kry-

stallisirte Acetate, zerfallen mit Emulsin in Glykose und entsprechend substituirte Saligenine, und werden durch Chromsäure zu substituirten Salicylaldehyden und Salicylsäuren, durch Salpetersäure zu substituirten Helicoidinen oxydirt (VISSER, A. ph. 235, 536). Krystallisirte Acetate, Aethylate u. s. f. des Salicins sind ebenfalls bekannt; beim Benzoyliren entsteht, wie bereits erwähnt, Benzoylsalicin, $C_6H_3(C_7H_5O)<{O.C_6H_{11}O_5 \atop CH_2OH}$, oder Populin, ein in der Natur ebenfalls weit verbreitetes Glykosid, auf dessen Beschreibung jedoch hier nicht näher eingegangen werden kann. — Lässt man Acetochlorglykose auf Saligeninnatrium einwirken, so entsteht ein Glykosid des Saliretins, das durch Emulsin in Traubenzucker und Saliretin zerlegt wird (MICHAEL, C. r. 89, 355), jedoch noch weiterer Untersuchung bedarf; SCHÜTZENBERGER (B. 2, 314) erhielt durch Behandlung von Saligeninnatrium mit Glykose-Triacetat eine dem Salicin ähnliche Verbindung, die bei der Hydrolyse, neben Essigsäure und Saliretin, einen angeblich nicht mit Glykose identischen Zucker ergab.

Glykosido-Coniferylalkohol, $C_{16}H_{22}O_8 + 2H_2O$, ist das Glykosid Coniferin, das HARTIG 1861 im Cambialsafte zahlreicher Coniferen entdeckte, und KUBEL (J. pr. I, 97, 243), sowie TIEMANN, HAARMANN und MENDELSSOHN weiter untersuchten (B. 7, 608; 8, 509 und 1127; 9, 409; 10, 1278); nach LIPPMANN kommt es auch in den verholzten Geweben der Zuckerrübe, des Spargels und der Schwarzwurzel vor (B. 16, 44; 18, 3335; 25, 3220), und ist nach SINGER (M. 3, 395) vielleicht ein sehr allgemeiner Begleiter der Holzsubstanz. Es krystallisirt in Sternen glänzender weisser Nadeln vom Smp. 185°, die an der Luft verwittern und bei 100° ihr Krystallwasser verlieren, löst sich wenig in kaltem Wasser, leicht in heissem und in Alkohol, nicht in Aether, wirkt nicht reducirend, und zeigt wasserfrei die Drehung $\alpha_D = -66{,}90°$ (TIEMANN, B. 18, 1595). Concentrirte Schwefelsäure färbt es dunkelviolett und löst es mit rother Farbe; Phenol und concentrirte Salzsäure, — bei trockenem Coniferin auch letztere allein (UDRÁNSZKY, H. 12, 368) —, bewirkt eine intensiv blaue Färbung, die besonders im Sonnenlichte fast sofort eintritt; Chromsäure oxydirt zu Vanillin und Glykovanillin, Kaliumpermanganat vorwiegend zu Glykovanillinsäure; Natriumamalgam wirkt nicht ein. Beim Acetyliren erhält man ein krystallisirtes Tetracetat vom Smp. 126°, das in heissem Alkohol leicht löslich ist (TIEMANN und NAGAÏ, B. 8, 1140). Verdünnte Säuren verharzen das Coni-

ferin, Emulsin dagegen spaltet es bei 25 bis 36° binnen sechs bis acht Tagen in Glykose und Coniferylalkohol, $C_{10}H_{12}O_3$; Invertin ist jedoch nach FISCHER (B. 27, 2985) ohne Wirkung. Die Vanilleschoten enthalten ursprünglich kein Vanillin, vielmehr entsteht dieses erst während der Präparation, und zwar vermöge eines, schon von WIESNER beobachteten Enzymes (einer Oxydase ?), das gemäss der Gleichung

$$C_{10}H_{12}O_3 + O_6 = 2H_2O + 2CO_2 + C_6H_3(OH)(O.CH_3).COH$$

den Coniferylalkohol zu Vanillin oxydirt (ELLRAM, Chz. 20, R. 164; LECOMTE, C. r. 133, 745).

Glykosido-Methoxyl-Coniferylalkohol,

$$C_6H_2(OH_3)_2{<}^{O.C_6H_{11}O_5}_{C_3H_4.OH},$$

ist das in der Rinde des Flieders und der Akazie vorkommende Glykosid Syringin (BERNAYS, A. 40, 320; KÖRNER, G. 18, 210; POWER, Chz. 25, R. 257). Er krystallisirt in sehr feinen weissen Nadeln vom Smp. 191°, löst sich wenig in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser und Alkohol, nicht in Aether, wird von concentrirter Schwefelsäure mit dunkelblauer, von concentrirter Salpetersäure mit blutrother Farbe aufgenommen, wirkt nicht reducirend, und wird durch Säuren oder Emulsin in Glykose und Syringenin, $C_{11}H_{14}O_4$, gespalten. — Dem Alkohol Syringenin,

$$C_6H_2(O.CH_3)_2{<}^{OH}_{C_2H_2.CH_2OH},$$

entspricht die Säure

$$C_6H_2(O.CH_3)_2{<}^{OH}_{C_2H_2.COOH},$$

d. i. die Sinapinsäure, ein Spaltungsproduct des Glykosides Sinapin aus Sinalbinsenföl (GADAMER, B. 30, 2334).

Glykosido-Vanillylalkohol, $C_{14}H_{20}O_8 + H_2O$, entsteht durch Reduction des Glykovanillins in sechsprocentiger Lösung mit Natriumamalgam (TIEMANN, B. 18, 1595). Er bildet weisse Nadeln vom Smp. 120°, die ihr Krystallwasser nicht ohne Zersetzung abgeben, ist unlöslich in Aether, löslich in Wasser und Alkohol, etwas löslich in Alkohol-Aether, jedoch leicht löslich in Gegenwart von Traubenzucker; er wirkt nicht reducirend, und zeigt Linksdrehung, die aber schwächer als die des Coniferins ist. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn prächtig rothviolett, Phenol und starke Salzsäure bewirken eine missfarbige Trübung; Emulsin zerlegt in Glykose und Vanillylalkohol, $C_8H_{10}O_3$.

Glykosido-o-Cumaralkohol,

$$C_6H_4<^{O.C_6H_{11}O_5}_{CH = CH.CH_2OH},$$

erhielten TIEMANN und KEESS (B. 18, 1955) durch Reduction des Glykosido-o-Cumaraldehydes (s. unten) mit Natriumamalgam; er bildet weisse Nadeln vom Smp. 115°, die ein Molecül bei 106° entweichendes Krystallwasser enthalten, ist etwas in Wasser, leichter in Alkohol löslich, löst sich mit rother Farbe in concentrirter Schwefelsäure, und zerfällt mit Emulsin in Glykose und o-Cumaralkohol, $C_6H_4<^{OH}_{CH = CH.CH_2OH}$.

Glykosido-o-Oxyphenyl-Aethylcarbinol,

$$C_6H_4<^{O.C_6H_{11}O_5}_{CHOH.C_2H_5},$$

entsteht nach FISCHER und SLIMMER (B. 36, 2575) bei der Hydrolyse seines Tetracetates (s. unten) mit Barytwasser; er ist eine undeutlich krystallinische, nicht ohne Zersetzung umkrystallisirbare Masse, erweicht, aus der Lösung in Essigester mit Aether gefällt, bei 120°, und schmilzt unter Zersetzung bei 145 bis 150°; in Wasser und Alkohol löst er sich leicht, und wirkt nicht reducirend. Die Hydrolyse durch Säuren oder Emulsin ergiebt den Carbinol, $C_6H_4<^{OH}_{CHOH.C_2H_5}$, jedoch in optisch inactiver Form, so dass sich die beabsichtigte asymmetrische Synthese auf diesem Wege nicht verwirklichen lässt.

Das erwähnte Tetracetat erhält man aus jenem des Helicins (s. unten), indem man es in kalter Benzol-Lösung mit Zinkäthyl versetzt, und die entstehende Verbindung mittelst kalter verdünnter Säure zerlegt; es bildet kleine Blättchen, die bei 150° erweichen und bei 156,5° schmelzen, und zeigt in Aceton gelöst $\alpha_D = -30{,}1°$; seine Einheitlichkeit ist fragwürdig.

Glykose-Monomethylen-Verbindung erhält man nach TOLLENS (B. 32, 2585; Z. 49, 958), indem man eine Lösung von 500 g Glykose, 500 g 40procentigem Formaldehyd, 50 g concentrirter Salzsäure, und 50 g Eisessig, wo möglich mit einigen Impfsplittern verrührt, ein Jahr stehen lässt, und den abgeschiedenen Niederschlag auspresst und wiederholt aus Wasser umkrystallisirt. Sie hat die Formel $2\,C_6H_{10}(CH_2)O_6 + H_2O$, bildet schneeweisse, bei 180° sinternde, bei 189° schmelzende Krystalle, giebt das Krystallwasser bei 100° ab und nimmt es dann an der Luft stehend nicht wieder auf, ist leicht löslich, und zeigt $\alpha_D = +9{,}5°$.

Sie ist nicht gährungsfähig, reducirt schwächer wie Glykose (etwa 60 Proc.), liefert ein Osazon, $C_{19}H_{22}N_4O_4$, das in hellgelben Nadeln vom Smp. 164 bis 166° krystallisirt, und giebt beim Erwärmen mit einem Volumen Wasser, einem Volumen concentrirter Salzsäure, und etwas Phloroglucin erst eine weisse Trübung, dann einen gelblichen bis röthlichen Niederschlag. Nach LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN (R. 22, 159) hat diese Verbindung keinesfalls glykosidischen Charakter, und entsteht vermuthlich unter Reaction zweier alkoholischer Hydroxyle mit dem Formaldehyd.

Glykose-Monoformal oder Monoformal-Methylen-Glykosid erhielten LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN (a. a. O.) nach ihrem schon mehrfach erwähnten Verfahren (durch Schmelzen von Glykose und Trioxymethylen) in weissen Krystallen vom Smp. 140 bis 150°; die Einheitlichkeit der Verbindung, die nicht reducirend wirkt, also mit der vorigen von TOLLENS beschriebenen nicht identisch sein kann, ist daher fraglich. Sie löst sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Chloroform, ist nicht gährungsfähig, hindert aber die Gährung der Glykose nicht, und reagirt noch mit Essigsäureanhydrid oder Benzoylchlorid.

Glykose-Diformal oder Diformal-Methylen-Glykosid entsteht als Nebenproduct des Monoformales, und ist ein weisser, nicht gährungsfähiger Syrup, löst sich in Chloroform, und verhält sich im Uebrigen wie die vorige Verbindung.

Glykose-Formaldehyd. Diese Verbindung bildet sich nach LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN (Amst. Akad. 1900, 373) beim Eindampfen von Glykoselösung mit Formaldehyd, zerfällt aber wieder beim mehrmaligen Abdampfen mit Wasser, und besitzt ein fast doppelt so hohes Drehungsvermögen wie die Glykose selbst; die starke Erhöhung der Drehung des Traubenzuckers durch Zusatz von Formaldehyd bemerkte auch schon POTTEVIN (Z. Ph. 32, 404).

Glykose-Acetaldehyd. Versetzt man eine kalte, ziemlich concentrirte Lösung von Traubenzucker in Essigsäure von 97 bis 98 Proc. mit einigen Tropfen Aldehyd, so fällt sofort eine gummöse, farblose, unter absolutem Alkohol allmählich erhärtende Masse aus, die in ganz trockenem Zustande amorph, bei 100 bis 120° noch beständig, jedoch ziemlich hygroskopisch ist, sich etwas in kaltem, ziemlich leicht in heissem Eisessig, nicht aber in absolutem Alkohol und in Aether löst, und durch Wasser zersetzt

wird; die Formel ist $C_6H_{12}O_6 . C_2H_4O$, die Constitution vermuthlich $CH_2OH.(CHOH)_4.CH<^O_O>CH.CH_3$ (SCHIFF, A. 244, 19; C. 88, 96). — Ob diese Substanz identisch mit einer von POTTEVIN (a. a. O.) beobachteten, dem Glykose-Formaldehyd analogen, und gleichfalls stark rechtsdrehend befundenen ist, steht vorerst dahin.

Glykose-Propionaldehyd, $C_6H_{12}O_6 . C_3H_5O$, entsteht auf die nämliche Weise wie die vorgenannte SCHIFF'sche Verbindung, und gleicht ihr in jeder Hinsicht. Dasselbe gilt für:

Glykose-Butyraldehyd, $C_6H_{12}O_6 . C_4H_8O$ und
Glykose-Valeraldehyd, $C_6H_{12}O_6 . C_5H_{10}O$.

Glykosido-Chloral. Mit Chloralhydrat vereinigt sich Traubenzucker-Hydrat nicht (SCHIFF, a. a. O.), erwärmt man aber einen Theil Glykose-Anhydrid mit einem Theile wasserfreiem Chloral eine Stunde im Wasserbade auf 100°, so entstehen gemäss der Gleichung

$$C_6H_{12}O_6 + CCl_3.COH = H_2O + C_8H_{11}Cl_3O_6$$

zwei isomere Anhydride der zu erwartenden Verbindung (HEFFTER, B. 22, 1050), die HANRIOT und RICHET (C. r. 116, 63 und 117, 34; Bl. III, 11, 303) Chloralose und Parachloralose, PETIT und POLONOWSKI (Bl. III, 11, 125) α- und β-Chloralose benennen. Die α-Chloralose bildet Büschel feiner weisser Nadeln vom Smp. 186° und von sehr bitterem Geschmacke, löst sich wenig in kaltem Wasser (in 160 Theilen bei 18,6°), ziemlich leicht in heissem, sehr leicht in Alkohol, Aether und Eisessig, ist rechtsdrehend ($\alpha_D^{20} = +19,4°$ in Alkohol von 98 Proc. und $\alpha_D^{20} = +15°$ in Kalilauge von 4 Proc.) und reducirt FEHLING'sche Lösung nicht; sie giebt ein krystallisirtes, bei 145° bezw. 138° schmelzendes Tetracetat bezw. Tetrabenzoat, reagirt nicht mit nascirendem Wasserstoff, Phenylhydrazin und Hydroxylamin, löst sich unverändert in Alkalien, die erst nach längerer Zeit Zersetzung und Hervortreten eines Reductionsvermögens bewirken, erleidet erst bei längerem Kochen mit verdünnten Säuren Hydrolyse, wird von Kaliumpermanganat zu einer, in feinen weissen Nadeln vom Smp. 215° krystallisirenden, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer löslichen Säure $C_7H_9Cl_3O_6$ oxydirt, und zeichnet sich dadurch aus, dass sie ein vorzügliches und ganz ungiftiges Hypnoticum und Analgeticum darstellt, dessen specifische Wirkung jedoch von der des Chlorals völlig verschieden ist, und sich nach

HÉDON und FLEIG u. A. hauptsächlich auf die Reflexbewegungen beim Athmungsvorgange erstreckt (Bioch. 1, 243, 283 und 564).

Die β- oder Parachloralose krystallisirt in weissen, dünnen, glänzenden, fettigen Blättchen, schmilzt bei 230° und ist unzersetzt sublimirbar, löst sich nicht in kaltem Wasser, wenig in heissem Wasser, leicht in heissem Alkohol, Aether und Eisessig, ist schwach rechtsdrehend, reducirt in reinem Zustande FEHLING-sche Lösung nicht, giebt ein amorphes Tetrabenzoat und ein bei 160° schmelzendes und unter 25 mm Druck bei 250° siedendes Tetracetat, widersteht siedenden Säuren und Alkalien weit länger als die α-Verbindung, spaltet mit alkoholischem Kali Chlorkalium ab, ohne aber Glykose zu regeneriren, liefert mit Chlorphosphor ein bei 175° schmelzendes Chlorderivat, mit rauchender Schwefelsäure eine Sulfosäure, deren Baryumsalz $(C_8H_9Cl_3O_5 . SO_4)_2 . Ba$ in Wasser und heissem Alkohol löslich ist, und mit Kaliumpermanganat eine Säure $C_7H_9Cl_3O_6 + 2H_2O$ vom Smp. 202°, die in feinen weissen Tafeln anschiesst, reducirend wirkt, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich ist, und leicht lösliche Alkalisalze bildet. Nach MOSSO wirkt auch die β-Chloralose hypnotisch; HEFFTER, HANRIOT, und RICHET fanden dies jedoch nicht bestätigt.

Als Constitutionsformeln für die α-Chloralose sind die beiden nachstehenden vorgeschlagen worden:

```
              CCl3.CH———————O—
                     |           \
CH2OH.CHOH.C(OH).CH.CH.CHOH
                     \O/
```

oder

```
              CCl3.CH———————O—
                     |            \
CH2OH.CHOH.C.CHOH.CHOH.CH,
                  \_______O_______/
```

wobei dann anzunehmen ist, dass bei der β-Chloralose die Anhydridbildung in anderem Sinne stattfindet. Nach COMBES (Bl. III, 9, 947) sind aber die beiden Verbindungen vermuthlich stereoisomer, und nicht structurisomer.

Glykose-Dichloral, $C_6H_{10}O_4 . (O . C_2Cl_3)_2$, erhielt MEUNIER (C. r. 122, 142) als Nebenproduct bei der Darstellung des Monochloral-Glykosanes (s. dieses); es krystallisirt in weissen Nadeln vom Smp. 225°, ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol (in 300 Theilen), etwas löslich in Aether (in 45 Theilen), und erweist sich sehr beständig gegen Säuren.

Glykose-Bromal erwähnt HANRIOT (C. r. 122, 1127), giebt jedoch keine nähere Beschreibung.

Glykose-Furol, $C_6H_{12}O_6 . C_5H_4O_2$, hat SCHIFF dargestellt (a. a. O.).

Glykose-Benzaldehyd, $C_6H_{12}O_6 . C_7H_6O$, erhielt SCHIFF, und fand die Eigenschaften denen der übrigen analogen Aldehyd-Verbindungen ganz entsprechend. — Einer Substanz gleichen Namens gedenken auch LOBRY DE BRUYN (a. a. O.) sowie BÖTTINGER (Chz. 23, 645), und beschreiben sie als leicht löslichen, hygroskopischen, stark rechtsdrehenden Syrup.

Glykosido-m-Oxybenzaldehyd, $C_{13}H_{16}O_7$, ist das in der Rinde der Schwarzweide vorkommende Glykosid Salinigrin; es bildet schöne weisse Krystalle vom Smp. 195°, löst sich bei 15° in 52,2 Theilen Wassers und 218,2 Theilen Alkohols, zeigt $\alpha_D^{15} = -87,3^0$, löst sich ohne Färbung in concentrirter Schwefelsäure, und zerfällt bei der Hydrolyse in d-Glykose und m-Oxybenzaldehyd (JOWETT, Chz. 24, 352).

Als den oben beschriebenen SCHIFF'schen Verbindungen analog sind noch zu erwähnen:

Glykose-Cuminaldehyd, $C_6H_{12}O_6 . C_6H_4{<}^{C_3H_7}_{COH}$,

Glykose-Anisaldehyd, $C_6H_{12}O_6 . C_6H_4{<}^{O.CH_3}_{COH}$,

Glykose-Zimmtaldehyd, $C_6H_{12}O_6 . C_6H_5 . CH = CH . COH$,

Glykose-Salicylaldehyd, $C_6H_{12}O_6 . C_6H_4{<}^{OH}_{COH}$.

Glykosido-Salicylaldehyd oder Helicin,

$$C_6H_4{<}^{O.O_6H_{11}O_5}_{COH},$$

wurde zuerst von PIRIA (A. ch. III, 14, 257) durch Oxydation des Glykosides Salicin mit starker Salpetersäure erhalten, und von MICHAEL (C. r. 89, 355; B. 14, 2097) durch Umsetzung von Acetochlorglykose mit der Kaliumverbindung des Salicylaldehydes, in absolut alkoholischer Lösung, synthetisch dargestellt:

$$\underset{\text{Acetochlorglykose}}{C_6H_7Cl(C_2H_3O)_4O_5} + \underset{\text{Salicylaldehyd-Kalium}}{C_6H_4{<}^{OK}_{COH}} + \underset{\text{Alkohol}}{4\,C_2H_5 . OH}$$

$$= KCl + \underset{\text{Essigester}}{4\,C_2H_3O_2 . C_2H_5} + \underset{\text{Helicin}}{C_6H_4{<}^{O.C_6H_{11}O_5}_{COH}}.$$

Reines Helicin, $C_{13}H_{16}O_7 + {}^3/_4 H_2O$, krystallisirt in Büscheln feiner weisser Nadeln vom Smp. 174°, tritt aber beim Erwärmen auch in einer amorphen, sehr schwer löslichen Modification, dem sogenannten Isohelicin, auf (SCHIFF, B. 14, 317), löst sich in 46 Theilen Wasser von 8°, leicht in heissem Wasser und Alkohol, nicht in Aether, und bildet mit concentrirter Schwefelsäure eine gelbe Lösung. Das Drehungsvermögen der wässerigen Lösung beträgt bei $d\,^{20}_{4} = 1{,}00842$ und $p = 1{,}3509$, $\alpha_D = -60{,}43^0$ (LANDOLT, B. 18, 1600), das der Lösung in Alkohol oder Methylalkohol von 50 Proc., für das Hydrat, bei $t = 20^0$ und $p = 3$ bis 9, $\alpha_D = -47{,}04^0$ (SOROKIN, J. pr. II, 37, 329). Die Verbrennungswärme fanden FISCHER und LÖBEN (C. 1901, 895) für 1 g 5213 cal., für 1 Mol. bei constantem Volum bezw. Druck 1480,5 bezw. 1480,8 cal., und die Bildungswärme 297,2 cal. Helicin enthält noch eine Aldehyd-Gruppe, und reagirt auch demgemäss: mit Ammoniak entsteht eine, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, mit heissem Wasser zerfallende Verbindung (SCHIFF, B. 14, 317); mit saurem Natriumsulfit ein gut krystallisirendes, aber sehr hygroskopisches Derivat (SCHIFF, A. 210, 126); mit Anilin und Toluidin ein Anilid $C_{13}H_{16}O_6 = N.C_6H_5$, ein Dianilid $C_{25}H_{26}N_2O_5$, ein Toluid, und ein Anilid-Toluid, in Gestalt theils krystallisirter, theils amorpher Condensations-Producte (SCHIFF, A. 154, 31); mit Hydroxylamin ein Aldoxim $C_{13}H_{17}NO_7$, das in feinen weissen Nadeln vom Smp. 190° krystallisirt, 1 Mol. Krystallwasser enthält, das bei 100° entweicht, sich leicht in Wasser, etwas in Alkohol, nicht in Aether löst, linksdrehend ist, und nicht reducirend wirkt (TIEMANN und KEESS, B. 18, 1657); mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung ein Hydrazon $C_6H_4{<}^{O.C_6H_{11}O_5}_{CH.N_2H.C_6H_5}$, das weisse, undeutliche Krystalle vom Smp. 187° liefert, sich in Alkohol, Aether, und heissem Wasser löst (in letzterem mit tiefgelber Farbe), in kaltem Wasser und Benzol unlöslich ist, und nicht reducirend wirkt; mit Blausäure ein Cyanhydrin $C_6H_4{<}^{O.C_6H_{11}O_5}_{CH(OH).CN}$, das in quadratischen Tafeln vom Smp. 176° krystallisirt, beim Kochen seiner Lösungen in Helicin und Blausäure zerfällt, und durch Säuren oder Emulsin stets gleich vollständig zu Glykose, Salicylaldehyd und Blausäure hydrolysirt wird (FISCHER, B. 34, 630); mit Benzylcyanid ein Nitril der α-Phenyl-o-Glykocumarsäure,

$$C_6H_4{<}^{O.C_6H_{11}O_5}_{CH=C{<}^{C_6H_5}_{CN}},$$

das feine Nadeln vom Smp. 176° bildet, und leicht in heissem Alkohol und Aether, schwer in Chloroform und Ligroin, und etwas in Wasser (in 90 Theilen) löslich ist (FISCHER, B. 34, 630); mit Malonsäureester der Ester der Glyko-o-Cumarincarbonsäure (HJELT und ELVING, C. 1903, 89); endlich wird auch rosanilin-schweflige Säure, und eine schwach alkalische, mit einem Körnchen Natriumamalgam versetzte Lösung von p-Diazobenzolsulfosäure allmählich roth bis rothviolett gefärbt (TIEMANN und KEESS, a. a. O.). Mit Glykose gibt Helicin, in essigsaurer, mit absolutem Alkohol versetzter Lösung, eine Verbindung $C_{13}H_{16}O_7 . C_6H_{12}O_6$ (SCHIFF, A. 244, 19); es bildet ferner krystallisirte Mono-Chlor- und -Bromderivate (PIRIA, a. a. O.; VAN WAVEREN, A. ph. 235, 261), ein krystallisirtes Acetat und Tetracetat, sowie ein Mono- und Tetrabenzoat (SCHIFF, A. 154, 1), die wiederum Anilide und Toluide zu liefern vermögen. Das Tetracetat verbindet sich mit Blausäure zum Nitrile des Tetracetates der Glyko-o-Oxymandelsäure, und wird durch Zinkäthyl in das Tetracetat des Glyko-o-Oxyphenyl-Aethylcarbinoles übergeführt; beide Verbindungen wurden schon weiter oben beschrieben (FISCHER und SLIMMER, B. 36, 2575). Mit Isodiphenyl-Oxäthylamin giebt Helicin zwei, durch Krystallisation trennbare Verbindungen, die die d- und l-Form der genannten Base enthalten (ERLENMEYER, B. 36, 976). Durch Säuren, Alkalien, das Invertin der Hefe, und das Emulsin der Mandeln, wird Helicin in Glykose und Salicylaldehyd gespalten (PURIEWITSCH, Bot. 16, 368; BRUNSTEIN, Chz. 25, R. 96): $C_6H_4<^{O.C_6H_{11}O_5}_{COH} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_4<^{OH}_{COH}$; ganz ebenso zerlegt Emulsin das Helicin-Aldoxim in Glykose und Salicylaldoxim $C_6H_4<^{OH}_{CH.NOH}$, und die Phenylhydrazinverbindung in Glykose und o-Oxybenzyliden-Phenylhydrazin

$$C_6H_4<^{OH}_{CH.N_2H.C_6H_5}.$$

Durch Reduction des Helicins mit Natriumamalgam, oder mit Zink und Schwefelsäure, erhält man das in der Natur vorkommende Glykosid Salicin $C_6H_4<^{O.C_6H_{11}O_5}_{CH_2OH}$ (LISENKO, Z. ch. 1864, 577; SCHIFF, A. 154, 1; MICHAEL, B. 15, 1922); durch Reduction des Monobenzoyl-Helicins gelangt man zum Glykoside Populin, d. i. Benzoylsalicin, $C_6H_3(C_7H_5O)<^{O.C_6H_{11}O_5}_{CH_2OH}$, das man auch durch Benzoyliren von Salicin, durch Schmelzen des Salicins

mit Benzoësäure-Anhydrid, oder durch Kochen mit Benzoylchlorid bei 80°, direct erhalten kann (SCHIFF, A. 154, 1).

Glykosido-Vanillin, $C_8H_7O_3 . C_6H_{11}O_5$, ist in der Schale des Haferkornes enthalten (RAWTON, C. r. 125, 797), entsteht neben Glykovanillinsäure bei der Oxydation des Glykosides Coniferin mit verdünnter Chromsäurelösung, und krystallisirt, wenn absolut rein, aus Weingeist in weissen Nadeln vom Smp. 192°, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten, die bei 100° entweichen; es löst sich ziemlich leicht in Wasser, wenig in starkem, leicht in verdünntem Alkohol, nicht in Aether, dagegen (mit hellgelber Farbe) in concentrirter Schwefelsäure, und besitzt in wasserfreiem Zustande die Rotation $\alpha_D^{20} = -88,63°$, für $d\,^{20}_{4} = 1,00112$ und $p = 0,8958$ (TIEMANN, B. 18, 1595; HAARMANN und REIMER, Chz. 8, 1233). Das Glykosido-Vanillin enthält noch eine Aldehydgruppe: mit Natriumbisulfit entsteht eine krystallisirte, mit Anilin und Toluidin eine amorphe Verbindung; das Aldoxim, $C_{14}H_{19}NO_8$, bildet weisse Nadeln vom Smp. 152°, enthält 1 Mol. bei 130° entweichendes Krystallwasser, ist in Wasser und Alkohol wenig, in Aether gar nicht löslich, und zeigt starke Linksdrehung; die Phenylhydrazinverbindung

$$C_7H_6O\Big\langle\begin{matrix}O . C_6H_{11}O_5\\ CH(N_2H . C_6H_5)\end{matrix}$$

krystallisirt in weissen Nadeln vom Smp. 195°, löst sich in Wasser und Aether wenig, in Alkohol etwas, und wirkt nicht reducirend: Rosanilin-schweflige Säure und schwach alkalische p-Diazobenzolsulfosäure-Lösung werden allmählich roth bis rothviolett gefärbt (TIEMANN und KEESS, B. 18, 1657). Das Glykosido-Vanillin wirkt reducirend, jedoch nur in der Wärme; durch Kaliumpermanganat wird es zu Glykosido-Vanillinsäure oxydirt, durch Säuren oder Emulsin in Glykose und Vanillin zerlegt; ebenso giebt das Aldoxim Glykose und Vanillinaldoxim

$$C_6H_3\left\langle\begin{matrix}OH\\ CH = NOH,\\ O . CH_3\end{matrix}\right.$$

und die Phenylhydrazinverbindung Glykose und Vanillinhydrazon

$$C_6H_3\left\langle\begin{matrix}OH\\ CH . N_2H . C_6H_5.\\ O . CH_3\end{matrix}\right.$$

Glykosido-Syringinaldehyd, $C_9H_9O_4 . C_6H_{11}O_5$, entsteht bei der Oxydation des Glykosides Syringin (d. i. Methoxyl-Coniferin) mit verdünnter Chromsäure, bildet feine glänzende Nadeln vom

Smp. 162°, die sich leicht in Wasser, etwas in Alkohol und nicht in Aether lösen, giebt ein krystallisirtes Aldoxim und Hydrazon, dessen in Alkohol leicht lösliche Nadeln bei 156° schmelzen, und zerfällt mit Emulsin in Glykose und Syringinaldehyd, $C_9H_{10}O_4$ (KÖRNER, G. 18, 209; C. 88, 1098).

Glykosido-Ferulaaldehyd, $C_{10}H_9O_3 . C_6H_{11}O_5$, entsteht durch Condensation von Glykosido-Vanillin und Acetaldehyd mittelst verdünnter Natronlauge; er krystallisirt in hellgelben, 2 Mol. Krystallwasser enthaltenden Nadeln vom Smp. 201°, die sich sehr leicht in heissem Wasser und Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, nicht in Aether, Benzol oder Chloroform, jedoch in concentrirter Schwefelsäure lösen, ist linksdrehend, wirkt nicht reducirend, und zerfällt mit Emulsin in Glykose und Ferulaaldehyd, $C_{10}H_{10}O_3$; sein Aldoxim, $C_{16}H_{21}NO_8$, bildet weisse Nadeln vom Smp. 163°, das Hydrazon, $C_{22}H_{26}N_2O_7$, stellt ein weisses Pulver vom Smp. 212° dar (TIEMANN, B. 18, 3481).

Glykosido-o-Cumaraldehyd, $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{O . C_6H_{11}O_5}{CH = CH . COH}$, entsteht durch Condensation von Helicin und Acetaldehyd mit verdünnter Natronlauge, die auch bei niedriger Temperatur und in sehr verdünnter Lösung verläuft, obwohl in letzteren Fällen langsam und unvollständig. Er krystallisirt in gelblich-weissen Nadeln vom Smp. 199°, die 1 Mol. bei 100° entweichendes Krystallwasser enthalten, ist in kaltem Wasser und Alkohol wenig, in heissem leicht, und in Aether oder Chloroform gar nicht löslich, zeigt Linksdrehung, wirkt nicht reducirend, färbt aber Rosanilin-schweflige Säure roth; das Aldoxim, $C_{15}H_{19}NO_7 + 2H_2O$, bildet lange weisse Nadeln vom Smp. 230°, die sich leicht in heissem Wasser, wenig in Alkohol, und gar nicht in Aether lösen, das Hydrazon, $C_{21}H_{24}N_2O_6$, kleine, weisse, in Wasser wenig lösliche Krystalle vom Smp. 130°. Mit Emulsin tritt binnen drei bis vier Tagen Zerfall in Glykose und o-Cumaraldehyd

$$C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{CH = CH . COH}$$

ein; Säuren wirken grösstentheils verharzend (TIEMANN und KEESS, B. 18, 1955).

Glykose-Aceton, $C_6H_{12}O_6 . C_2H_6O$, erhielt SCHIFF aus der Lösung in Eisessig, auf die schon mehrfach erwähnte Weise (A. 244, 19).

Unter demselben Namen beschrieb FISCHER (B. 28, 2496) eine Verbindung $C_6H_{11}O_6 . C . (CH_3)_2$, zu deren Darstellung man,

wegen der geringen Löslichkeit der Glykose in Aceton, besser vom Glykose-Dimethylacetal ausgeht. Man schüttelt 20 g fein gepulverte wasserfreie Glykose mit 400 g trockenem, 1 Proc. Salzsäure enthaltendem Methylalkohol sechs bis acht Stunden bei Zimmertemperatur, lässt 40 Stunden stehen, verdunstet die mit Silbercarbonat neutralisirte Lösung im Vacuum bei 30 bis 35°, schüttelt den Syrup mit Aceton, das $^1/_2$ Proc. Salzsäure enthält, fällt die Salzsäure sofort durch Bleicarbonat und Silbercarbonat, verdampft das mit Knochenkohle entfärbte Filtrat im Wasserbade, kocht die beim Abkühlen erstarrte, zerkleinerte Masse mit 20 Theilen Aether rückfliessend aus, filtrirt, und krystallisirt den Rückstand aus heissem Essigester um. Die Verbindung bildet feine, sehr bitter schmeckende Nadeln vom Smp. 156 bis 157°, destillirt, in kleiner Menge erhitzt, ohne Zersetzung, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aceton, ziemlich leicht in Essigester (in 20 bis 25 Theilen) und zeigt $\alpha_D^{20} = -11°$ für $c = 9{,}22$. Sie wirkt nicht reducirend, wird durch Invertin, Emulsin und die Maltoglykase der Hefe nicht verändert, durch verdünnte Säuren aber sehr leicht und vollständig hydrolysirt.

Glykose-di-Aceton stellt man nach Fischer ebenfalls aus Glykose-Dimethylacetal dar (B. 28, 1165; Z. 45, 531). Man schüttelt 20 g fein gepulverte wasserfreie Glykose mit 400 g trockenem, 1 Proc. Salzsäure enthaltendem Methylalkohol 6 bis 8 Stunden bei Zimmertemperatur, lässt 40 Stunden stehen, verdunstet die mit Silbercarbonat neutralisirte Lösung im Vacuum bei 30 bis 35°, löst den Syrup in 100 ccm Aceton, verdunstet nochmals, schüttelt den Syrup mit 350 ccm reinen, 0,5 Proc. Salzsäure enthaltenden Acetones 10 Stunden lang, behandelt die Lösung, nach zweitägigem Stehen bei 33°, mit Silbercarbonat und Thierkohle, concentrirt im Wasserbade, laugt den Syrup mit Aether aus, verdunstet, und nimmt den Rückstand nochmals mit Aether auf. Die zu 50 ccm eingedampfte ätherische Lösung versetzt man mit 2 Vol. Ligroin, giesst nach zehn Minuten vom ausgeschiedenen Oele ab, und lässt in der Kälte zwölf Stunden stehen; die Krystalle (6 g) reinigt man durch Kochen mit 200 Theilen Ligroin, oder löst sie in 4 bis 5 Theilen warmen Aethers, und setzt sie in eine Kältemischung. Die Verbindung hat die Formel $C_{12}H_{20}O_6$, bildet feine, bitter schmeckende Nadeln vom Smp. 107 bis 108°, ist leicht sublimirbar, zeigt $\alpha_D^{20} = -18{,}5°$ (für $c = 4{,}9$), löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und warmem Aceton, schwer in Ligroin (in 200 Theilen), wenig in heissem Wasser (in 7 Theilen), und wird

aus der wässerigen Lösung durch Natronlauge gefällt. Durch einstündiges Kochen mit Salzsäure von 0,1 Proc. wird sie völlig gespalten; Emulsin und Hefeninfusion verändern sie nicht.

Wie Glykose-Aceton erhielt SCHIFF auch

Glykose-Methylnonylketon, $C_6H_{12}O_6 . C_{10}H_{20}O$, und

Glykose-Acetessigester, $C_6H_{12}O_6 . C_6H_{10}O_3$.

Glykosido-Ferulasäure-Methylketon, $C_{11}H_{11}O_3 . C_6H_{11}O_5$, gewann TIEMANN (B. 18, 3481) durch Condensation von Glykosido-Vanillin und Aceton mittelst verdünnter Natronlauge; es bildet hellgelbe Nadeln vom Smp. 207°, die zwei Molecüle Krystallwasser enthalten, löst sich leicht in heissem Wasser und Alkohol, zeigt Linksdrehung, verbindet sich nicht mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin, und zerfällt mit Emulsin in Glykose und Ferulasäure-Methylketon, $C_{11}H_{12}O_3$.

Glykosido-Cumarsäure-Methylketon,

$$C_6H_4<\begin{matrix} O . C_6H_{11}O_5 \\ CO = CH . CO . CH_3, \end{matrix}$$

entsteht durch Condensation von Helicin und Aceton mit verdünnter Natronlauge, und zwar auch in kalter und stark verdünnter Lösung. Es krystallisirt in feinen hellgelben Nadeln vom Smp. 192°, enthält ein Molecül bei 100° entweichendes Krystallwasser, ist leicht in heissem Wasser und Alkohol löslich, schwer in kaltem, und gar nicht in Aether, besitzt Linksdrehung, und färbt Rosanilin-schweflige Säure nicht; das Hydrazon, $C_{16}H_{21}NO_7$, bildet weisse Nadeln vom Smp. 173° und zeigt die nämlichen Löslichkeits-Verhältnisse. Emulsin spaltet in Glykose und o-Cumarsäure-Methylketon (TIEMANN und KEESS, B. 18, 1955).

Di-Glykosido-o-Cumarsäureketon,

$$CO<\begin{matrix} CH = CH . C_6H_4 . O . C_6H_{11}O_5 \\ CH = CH . C_6H_4 . O . C_6H_{11}O_5 \end{matrix},$$

entsteht neben dem vorerwähnten, und zerfällt mit Emulsin in Glykose und Di-o-Cumarketon,

$$CO<\begin{matrix} CH = CH . C_6H_4 . OH \\ CH = CH . C_6H_4 . OH \end{matrix};$$

es krystallisirt mit vier Molecülen Krystallwasser (die bei 100° entweichen) in weissen Nadeln vom Smp. 257°, ist in heissem Wasser und Aether unlöslich, in heissem Alkohol etwas löslich, und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit kirschrother Farbe (TIEMANN und KEESS, B. 18, 1955).

Glykose-Campher, $C_6H_{12}O_6 . C_{10}H_{16}O$, erhielt SCHIFF aus der Lösung in Eisessig (A. 244, 19).

Glykosido-α-Phenol oder α-Phenolglykosid konnte bisher nicht nach den nämlichen Methoden dargestellt werden wie die isomere β-Verbindung (s. unten), weil das Ausgangsmaterial, die α-Acetochlor-Glykose, sich bei der Berührung mit Alkalien in die β-Verbindung umlagert (FISCHER und ARMSTRONG, B. 24, 2889 und 2897).

Glykosido-β-Phenol oder β-Phenolglykosid, $C_6H_{11}O_5$ $O.C_6H_5$, erhielt zuerst MICHAEL (C. r. 89, 355; Am. 5, 171) durch Einwirkung von β-Acetochlorglykose auf Phenolkalium in absolut alkoholischer Lösung nach der Gleichung

$$C_6H_7Cl(C_2H_3O)_4O_5 + C_6H_5.OK + 4C_2H_6O = KCl + 4C_2H_3O_2.C_2H_5 + C_6H_5.O.C_6H_{11}O_5.$$

Statt von der β-Acetochlor-Glykose kann man nach KOENIGS und KNORR (B. 34, 964) auch von der β-Acetobrom- oder der β-Acetonitro-Glykose ausgehen, aber in allen diesen Fällen sind die Ausbeuten gering und unregelmässig. Bestimmte Verhältnisse, die sehr viel bessere Ausbeuten (bis 35 Proc.) gestatten, ermittelten FISCHER und ARMSTRONG (a. a. O.), doch empfehlen sie, zunächst nicht das Glykosid selbst darzustellen, sondern sein Tetracetat (s. unten), und dieses mittelst Barythydrat zu verseifen, wobei man statt 35 Proc. bis 70 und mehr Procent Ausbeute erübrigt.

Das β-Phenolglykosid krystallisirt in langen, seidenglänzenden Nadeln vom Smp. 174 bis 175°, schmeckt bitter, löst sich leicht in heissem Wasser, Alkohol und Eisessig, zeigt für $c = 3{,}914$ $\alpha_D^{20} = -71°$ und wird durch Säuren und Emulsin leicht hydrolysirt (MICHAEL), durch Hefen-Invertin aber nicht verändert (FISCHER, B. 27, 2985).

β-Phenolglykosid-Tetracetat, $C_{20}H_{28}O_{10}$, erhielt MICHAEL durch Acetyliren des Glykosides. Nach FISCHER und ARMSTRONG (a. a. O.) löst man 5 g β-Acetochlor-Glykose in 150 ccm trockenem, reinem Aether, setzt 1 g feingepulvertes trockenes Phenolnatrium zu und schüttelt damit drei Stunden, und wiederholt dies noch zweimal; nach 20 Stunden ist alles Chlornatrium abgeschieden, und in Lösung befindet sich das gewünschte Tetracetat, das anfangs mit Phenolnatrium eine lösliche Verbindung einzugehen scheint; zur filtrirten ätherischen Lösung fügt man 2 ccm Eisessig, verdunstet nach dem Abfiltriren des Natriumacetates im Vacuum, rührt den Syrup mit Wasser an, und krystallisirt die erstarrte Masse aus heissem Alkohol um. Das Tetracetat bildet

grosse glitzernde Nadeln und Prismen vom Smp. 127°, schmeckt bitter, löst sich schwer in heissem Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol, zeigt in letzterer Lösung für $c = 9$ $\alpha_D^{20} = -29{,}04°$, und wird durch Barythydrat leicht und glatt verseift.

Glykosido-β-p-Kresol oder β-p-Kresolglykosid,

$$C_6H_{11}O_5 . O . C_6H_4 . CH_3,$$

erhielt RYAN aus β-Acetochlor-Glykose und Phenolkalium in absolut alkoholischer Lösung (Pr. S. 15, 196; C. 99b, 1124); es krystallisirt in weissen Nadeln vom Smp. 175 bis 177°, schmeckt bitter, ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether und Benzol wenig löslich, wirkt nicht reducirend, und wird durch Säuren leicht hydrolysirt.

Glykosido-β-o-Kresol oder β-o-Kresolglykosid fand RYAN dem vorstehenden höchst ähnlich; es schmilzt bei 163 bis 165°.

Glykosido-β-m-Kresol oder β-m-Kresolglykosid bildet lange seidenglänzende Nadeln vom Smp. 168,5°, ist in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff wenig, in kaltem Wasser und Alkohol ziemlich, in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich, und wirkt nicht reducirend (RYAN und MILLS, Pr. S. 17, 90).

Glykosido-β-Carvacrol oder β-Carvacrolglykosid,

$$C_6H_{11}O_5 . O . C_6H_3 < {C_3H_7 \atop CH_3} \ {}^1/_2 H_2O,$$

krystallisirt in weissen Nadeln vom Smp. 135°, ist leicht löslich in Alkohol und Aceton, wenig löslich in Chloroform, Benzol und Ligroin, wirkt nicht reducirend, und wird durch verdünnte Säure oder Emulsin leicht hydrolysirt (RYAN, a. a. O.). Aus β-Acetobrom- und aus β-Acetonitro-Glykose und Phenolkalium in absolut methylalkoholischer Lösung ist es ebenfalls darstellbar, doch ist die Ausbeute, besonders im letzteren Falle, nicht gross (RYAN und MILLS, Pr. S. 17, 90; KOENIGS und KNORR, B. 34, 964 und 976).

Glykosido-β-Thymol oder β-Thymolglykosid, $C_6H_{11}O_5 . O . C_{10}H_{13}$, lässt sich nach DROUIN (Bl. III, 13, 5) gemäss MICHAEL's Vorschrift ebenso leicht darstellen wie die Phenolverbindung (s. oben). Es krystallisirt in glänzenden, geruchlosen Blättchen vom Smp. 100°, enthält ein Molecül Krystallwasser, löst sich wenig in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser und in kaltem Alkohol, wirkt in der Kälte nicht reducirend, und wird durch verdünnte Salzsäure, sowie durch Emulsin leicht hydrolysirt.

Glykosido-β-α-Naphtol oder β-α-Naphtolglykosid,

$C_6H_{11}O_5 . O . C_{10}H_7 + H_2O$, gleicht nach DROUIN (a. a. O.) völlig der Thymolverbindung, krystallisirt aber in Büscheln kleiner, gelblicher, nicht glänzender Nadeln, die bei 90° erweichen und bei 147° schmelzen.

Glykosido-β-β-Naphtol oder β-β-Naphtolglykosid, $C_6H_{11}O_5 . O . C_{10}H_7$, stellte RYAN (a. a. O.) aus β-Naphtol dar; es bildet lange Nadeln vom Smp. 184 bis 186°, ist in heissem Wasser und Alkohol leicht, in Aceton wenig, in den übrigen Mitteln kaum löslich, wird durch verdünnte Alkalien nicht angegriffen, durch Säuren aber leicht hydrolysirt. Sein Tetracetat, $C_{24}H_{26}O_{10}$, das ebenso wie jenes des β-Phenolglykosides gewonnen werden kann, schiesst aus heissem Alkohol in federartig gruppirten feinen Nadeln an (FISCHER und ARMSTRONG, B. 34, 2900).

Glykosido-Hydrochinon, $C_6H_4<^{O . C_6H_{11}O_5}_{OH}$, ist das Glykosid Arbutin, das, zumeist zusammen mit Methylarbutin, in den Blättern der Bärentraube, in gewissen Ericaceen, und in einigen anderen Pflanzen vorkommt (KAWALIER, A. 82, 241; SCHIFF, A. 206, 159). Es krystallisirt, anscheinend mit einem Molecül Krystallwasser, in langen feinen Nadeln vom Smp. 188° (SCHIFF, B. 14, 1841), ist in Aether und kaltem Wasser wenig, in Alkohol und heissem Wasser leicht löslich, wirkt nicht reducirend, und zerfällt mit Emulsin oder Säuren in Glykose und Hydrochinon, $C_6H_4<^{OH}_{OH}$. Braunstein und Schwefelsäure oxydiren es zu Ameisensäure und Chinon (STRECKER, A. 107, 228); ein Dinitrat, Pentacetat, Pentabenzoat und Dinitropentacetat stellte SCHIFF dar (A. 154, 337); das zur Trennung des Arbutins sehr geeignete Benzylarbutin, $C_{12}H_{15}(C_7H_7)O_7 + H_2O$, bildet Nadeln, die wasserfrei bei 160° schmelzen, ist bei 23° erst in 530 Theilen kalten Wassers löslich, löst sich leicht in Alkohol, giebt ein gelbes Dinitrat vom Smp. 143°, und zerfällt bei der Hydrolyse in Glykose und Benzylhydrochinon (SCHIFF und PELLIZZARI, A. 221, 365; B. 16, 3072). Durch die dem Emulsin verwandten Enzyme verschiedener Schimmelpilze wird auch das Arbutin unschwer hydrolysirt (BEHRENS, C. 98 b, 1027; BRUNSTEIN, Chz. 25, R. 96).

Glykosido-Methylhydrochinon, $C_7H_7O_2 . C_6H_{11}O_5$, kommt, wie bereits erwähnt, neben Arbutin in der Natur vor; MICHAEL (C. r. 89, 355; B. 14, 2097) erhielt es synthetisch durch Einwirkung von Acetochlorglykose auf die Kaliumverbindung des Methylhydrochinons, SCHIFF (B. 15, 1841) durch Methyliren von

Arbutin; beide Producte sind mit dem natürlichen Methylarbutin völlig identisch (SCHIFF, G. 12, 460; MICHAEL, Am. 6, 336). Der Körper krystallisirt mit einem Molecül Krystallwasser in farblosen, seidenglänzenden, bitter schmeckenden Nadeln, ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether wenig löslich, schmilzt bei 175 bis 176°, und erstarrt wieder bei 136°.

Glykosido-Guajakol, $C_6H_4<^{O.C_6H_{11}O_5}_{O.CH_3}$, isomer mit Methylarbutin, erhält man durch Vermischen absolut alkoholischer Lösungen von Acetochlorglykose und Kalium-Guajakol; es bildet feine, weisse, sehr bittere Nadeln vom Smp. 157°, löst sich schwer in Alkohol, nicht in Aether, wirkt nicht reducirend, giebt mit Eisenchlorid keine Färbung, und wird von Säuren sofort, von verdünnten Alkalien erst bei mehrstündigem Kochen, in Glykose und Guajakol zerlegt (MICHAEL, Am. 6, 336).

Glykosido-Eugenol, $C_6H_3 \begin{cases} O.C_6H_{11}O_5 \\ C_3H_5 \\ O.CH_3 \end{cases}$, wurde von MICHAEL, ebenso wie das obige, dargestellt; es krystallisirt in weissen Nadeln vom Smp. 132°, ist in kaltem Benzol, heissem, absolutem Alkohol und in Aether löslich, und wirkt erst nach anhaltendem Kochen reducirend.

Glykose-Resorcin. Während sich Glykose mit Phenol und anderen einwerthigen Phenolen durch Salzsäure nicht direct, nach Art der Alkohole und Mercaptane, condensiren lässt (FISCHER, B. 26, 2407), gelingt dies bei mehrwerthigen Phenolen leicht. Ebenso wie die Arabinose, verbindet sich auch die Glykose mit zwei oder nur mit einem Molecül Resorcin, jedoch erfolgt die Reaction langsamer, und die Producte sind schwer zu reinigen; die Verbindung $C_{12}H_{16}O_7$ ist unlöslich in Alkohol, $C_{18}H_{20}O_8$ (?) aber löslich. Die erstere wird durch Hydrolyse mit fünf Theilen fünfprocentiger Salzsäure im Wasserbade grösstentheils gespalten (nicht ganz, weil die Reaction umkehrbar ist), und giebt beim Erwärmen mit FEHLING'scher Lösung dieselbe rothviolette Färbung, wie die Verbindung der Arabinose und die vieler anderer Zuckerarten (FISCHER und JENNINGS, B. 27, 1358; Z. 44, 493). Gährungsfähig ist sie nicht, hindert aber auch nicht die Vergährung reinen Traubenzuckers (FISCHER und THIERFELDER, B. 27, 2031).

Nach MARTINA (Chz. 26, 1090) kommen Resorcin-Glykoside in mehreren brasilianischen Pflanzen vor.

Glykose-Pyrogallol, $C_{12}H_{16}O_8$, bildet sich ebenso wie die

entsprechende Verbindung der Arabinose, ist aber sehr schwer zu reinigen (FISCHER und JENNINGS, a. a. O.).

Glykose-Phloroglucin entsteht nach COUNCLER (B. 28, 27) gemäss der Gleichung $C_6H_{12}O_6 + C_6H_6O_3 = C_{12}H_{12}O_6 + 3H_2O$, und wird ebenso dargestellt wie die analogen Verbindungen der Arabinose und Xylose (s. diese). In rohem Zustande ist es eine rothe Gallerte, die man reinigt, indem man sie auf porösen Thon streicht, trocknet, in Alkohol löst, aus dem Filtrate mit Aether fällt, mit Aether auswäscht, und schliesslich nochmals trocknet. Die reine Substanz ist ein amorphes, je nach der Feinheit citronengelbes bis olivenbraunes Pulver, löst sich kaum in Aether und Benzol, etwas in Wasser, leicht in Alkohol, und färbt sich auf Zusatz von Ammoniak oder Alkali zur wässerigen Lösung röthlich.

Glykose-Orcin bildet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur und sehr rasch als grünliche, amorphe, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Masse; Alkalien lösen es mit dunkler Farbe, Zinkstaub entfärbt aber die Flüssigkeit, die zugleich ein starkes Reductionsvermögen annimmt (FISCHER und JENNINGS, B. 27, 1361).

b) Verbindungen mit Basen; Doppelsalze.

Ammonium-Glykosat, $C_6H_{11}(NH_4)O_6$. Die Existenz dieser Substanz erwähnt OSAKA (Z. Ph. 35, 860), macht jedoch keinerlei weitere Angaben.

Glykamin, $C_6H_{15}NO_5$ oder $CH_2OH.(CHOH)_4.CH_2.NH_2$. MAQUENNE und ROUX (C. r. 132, 980; 134, 291) erhielten diesen Körper, indem sie Glykose-Oxim (s. unten) in zehnprocentiger Lösung mit 60 Theilen dreiprocentigem Natriumamalgam bei niedriger Temperatur, und unter steter Neutralisirung der Flüssigkeit durch Schwefelsäure, nach der Methode von PILOTY und RUFF (B. 30, 1656) reducirten; man verdampft bis fast zur Trockne, wäscht Reste Glykose, Sorbit u. s. f. mit siedendem Alkohol aus, fügt Kalkbrei in geringem Ueberschusse zu, extrahirt durch rückfliessendes Kochen mit Alkohol, verdunstet diesen, und reinigt durch Ueberführung in das Oxalat (s. unten); die Ausbeute beträgt etwa 25 Proc.

Das Glykamin bildet farblose Krystalle vom Smp. 127 bis 128°, die gleichzeitig süss und ätzend schmecken, löst sich nicht in Aether, wenig in starkem Alkohol, leicht in Wasser, zeigt in dieser Lösung $\alpha_D = -8^0$ (ohne Multirotation), wirkt nicht redu-

cirend, und reagirt stark basisch. Es löst Eisenhydroxyd mit rothbrauner, Kupfersulfat mit blauer Farbe, giebt mit Sublimat und Silbernitrat weisse Niederschläge, deren ersterer auch beim Erhitzen beständig ist, während sich der letztere schwärzt (wobei gleichzeitig ein Silberspiegel entsteht), spaltet beim Kochen mit Jodlösung Jodoform ab, und wird durch salpetrige Säure schon in der Kälte, rascher aber beim Erwärmen, unter Umlagerung in ein linksdrehendes Gemisch von Zuckern übergeführt.

Beim Acetyliren mit siedendem Chloracetyl bezw. mit Essigsäureanhydrid liefert Glykamin ein Pentacetat bezw. Hexacetat, und wohl auch niedrigere Acetate. Das Chlorhydrat des Glykamin-Pentacetates, $C_6H_8(C_2H_3O)_5O_5 \,.\, NH_2 + HCl$, bildet feine Nadeln von Smp. 170°, und ist leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol, und unlöslich in Chloroform. Das Glykamin-Hexacetat, $C_6H_8(C_2H_3O)_5O_5 \,.\, N{<}^{H}_{C_2H_3O}$, krystallisirt in mikroskopischen Blättchen vom Smp. 70°, lässt sich bei 250° unzersetzt sublimiren, ist sehr hygroskopisch, und löst sich leicht in heissem Wasser, Essigester und Chloroform, schwer aber in kaltem Wasser und in Aether.

Glykamin-Benzal, $C_6H_{13}O_5N : CH \,.\, C_6H_5$, schiesst in feinen Nadeln vom Smp. 163° an, löst sich ziemlich leicht in Alkohol, und wird durch Wasser zersetzt.

Glykamin-Kupfer, $C_6H_{11}O_5NCu_2$, krystallisirt beim Auflösen frisch gefällten Cuprihydrates in hellblauen, in kaltem Wasser und in Alkohol unlöslichen, in heissem Wasser ziemlich löslichen Blättchen. Glykamin-Chloroplatinat, $(C_6H_{13}O_5 \,.\, NH_2)_2 \,.\, PtCl_6$, bildet lange orangegelbe Nadeln vom Smp. 116 bis 118, und löst sich leicht in Wasser, nicht aber in Alkohol und Aether. Glykamin-Oxalat, $(C_6H_{15}NO_5)_2 \,.\, C_2H_4O_2$, krystallisirt in spiegelnden hexagonalen Blättern vom Smp. 180°, löst sich leicht in Wasser, zeigt $\alpha_D = -15{,}3^0$ (ohne Multirotation), und geht oberhalb 180° unter Wasserabspaltung in eine, in feinen gelben Nadeln krystallisirende Oxamidverbindung über. Glykamin-Pikrat, $C_6H_{13}O_5 \,.\, NH_2 + C_6H_2(NO_2)_3 \,.\, OH$, scheidet sich in feinen chromgelben Nadeln vom Smp. 137° ab, und ist leicht löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol, und gar nicht in Äther.

Glykamin-Ureïd, $C_6H_{13}O_5 \,.\, NH \,.\, CO \,.\, NH_2$, ensteht durch Umsetzung von Glykaminsulfat mit Kaliumcyanat in feinen Nadeln vom Smp. 169°; es ist in Wasser leicht, in Alkohol etwas, n Aether, Chloroform und Essigester gar nicht löslich, zeigt

$\alpha_D = -12,5^0$, wirkt nicht reducirend, und wird durch heisses Barythydrat in Glykamin, Kohlensäure und Ammoniak zerlegt, und durch Natriumhypobromit unter Stickstoffentwickelung gespalten.

Glykamin-Phenylureïd, $C_6H_{13}O_5.NH.CO.N<^{H}_{C_6H_5}$, scheidet sich aus einer Lösung von Glykamin und Phenylisocyanat in Pyridin in kleinen Nadeln vom Smp. 174° ab, und löst sich leicht in Pyridin, schwierig in heissem Wasser und Alkohol, und gar nicht in Chloroform und Benzol. Wendet man das Phenylisocyanat im Ueberschusse an, so bildet sich das Pentacarbamat des Phenylureïdes, $C_6H_8(CONH.C_6H_5)_5O_5.NH.CO.N<^{H}_{C_6H_5}$; seine mikroskopischen, bei 305° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln sind allein in Pyridin löslich, und bleiben beim Kochen mit zehnprocentiger Salzsäure oder Natronlauge völlig unverändert.

Phenylisosulfocyanat ergiebt keinen substituirten Thioharnstoff, sondern eine schöne krystallisirte Substanz $C_{17}H_{13}O_5NS$, die man auch durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Glykamin erhält, und die, gleich einem analogen Derivate der d-Galaktose (s. diese), als ein Mercapto-Glyko-Oxazolin zu betrachten ist; sie liefert eine krystallisirte Verbindung mit Silbernitrat.

Glykosimin, $C_6H_{13}NO_5$. Diese Verbindung entsteht nach Franchimont und Lobry de Bruyn (C. 94, 374; 95 b, 288 und Z. 45, 709; B. 28, 3084), wenn man in mit Ammoniak gesättigtem Methylalkohol allmählich feingepulverten wasserfreien Traubenzucker löst, und das Filtrat vier bis fünf Wochen stehen lässt; statt des Anhydrides lässt sich auch das leichter lösliche Hydrat benutzen. In äthylalkoholischem Ammoniak löst sich Glykose kaum auf, wohl aber α- oder β-Glykosepentacetat, von denen man daher ebenfalls ausgehen kann.

Glykosimin hat die Zusammensetzung $C_6H_{13}NO_5$ und die Constitution $CH_2OH.(CHOH)_3.\overset{NH}{\overbrace{CH.CHOH}}$; die Gruppe $-\overset{NH}{\overbrace{CH.CHOH}}$ scheint unmittelbar aus $-\overset{O}{\overbrace{CH.CHOH}}$ zu entstehen. Nach Wohl sind aber, angesichts der Seltenheit von α-Laktonen, diese Formeln der genannten Autoren wenig wahrscheinlich, und wohl durch die nachstehenden zu ersetzen:

$$CH_2OH . CHOH . \overbrace{CH . (CHOH)_2 . CH}^{NH}OH$$

bezw.

$$—\overbrace{CH . (CHOH)_2 . C}^{O}HOH.$$

Glykosimin krystallisirt in kugelförmigen Aggregaten weisser Nadeln vom Smp. 128°, lässt sich aus kaltem, absolutem Methylalkohol von 90 bis 95 Proc. umkrystallisiren, zeigt $\alpha_D = +19,5°$, und zerfällt beim Erhitzen der wässerigen Lösung unter Ammoniak-Abspaltung und Caramelbildung; bei längerem Kochen mit absolutem Methylalkohol erhielt SJOLLEMA (R. 18, 292) eine Substanz $C_{12}H_{20}O_{10} . NH_3 + 2 H_2O$, die kleine Krystalle vom Smp. 134° bildet, leicht in Wasser, wenig in kaltem Alkohol und Aether löslich ist, $\alpha_D = -20,75°$ zeigt, und in wässeriger Lösung allmählich, mit verdünnten Säuren erwärmt sofort, in Glykose, Ammoniak und Methylalkohol zerfällt. Das Glykosimin ist eine schwache Base, bildet keine Salze, und wird schon durch kalte verdünnte Säuren wieder zersetzt. Ob Glykosimin auch in wässeriger Lösung entsteht, ist nach LOBRY DE BRUYN mehr als fraglich, und die positiven Angaben STONE's (Am. 17, 191) beruhen entschieden auf Irrthum.

Lässt man in alkoholischer Lösung 1 Mol. Traubenzucker, 1 Mol. Ammoniak und 2 Mol. Acetessigester auf einander wirken, so entsteht nach BIGINELLI (G. 19, 215) bei mittlerer Temperatur eine neutrale Substanz $C_{16}H_{20}O_8N$, die weisse Nadeln vom Smp. 190° bildet, in heissem Wasser löslich ist, und sich mit Eisenchlorid roth färbt, — bei 110° hingegen eine Verbindung $C_{10}H_{16}NO_5$, deren weisse Krystalle bei 130° schmelzen. Näher untersucht sind diese Körper nicht.

Acetochlorglykose und Ammoniak ergeben eine krystallisirte Verbindung, die jedoch noch nicht eingehender erforscht ist (TIEMANN, B. 17, 241).

d-Glykosamin, $C_6H_{13}NO_5$. Während durch anhaltendes Erhitzen von Chitinen mit Säuren, nach BERTHELOT (C. r. 42, 227) und STAEDELER (A. 111, 21) unter Abspaltung von Ammoniak ein Zucker $C_6H_{12}O_6$ (?) gebildet wird, den man als Chitose zu bezeichnen pflegt (s. diese), beobachtete LEDDERHOSE (H. 2, 213; 4, 139), dass bei gemässigter Einwirkung der Säuren ein noch stickstoffhaltiges Zwischenproduct entsteht, das er, seiner Zusammensetzung $C_6H_{13}NO_5$ entsprechend, Glykosamin benannte. Da indessen alle von späteren Forschern angestellten Versuche,

mittelst der in anderen analogen Fällen gebräuchlichen Methoden aus dem Glykosamin Glykose abzuspalten oder deren Derivate zu gewinnen, nicht zum Ziele führten, vielmehr statt der erwarteten d-Glykose stets die isomere (?) Chitose bezw. deren Abkömmlinge lieferten (s. bei Chitose), so griff allmählich die Meinung Platz, dass das erwähnte Amin überhaupt nicht als Glykosamin, sondern als Chitosamin anzusprechen sei. Diese Ansicht wurde erst widerlegt, als FISCHER und LEUCHS (B. 35, 3787; 36, 24) im Verlaufe zu ganz anderen Zwecken angestellter Untersuchungen eine Synthese der fraglichen Substanz ausführten, indem sie aus d-Arabinose und Cyanammonium, oder aus d-Arabinosimin und Blausäure, die d-Glykosaminsäure gewannen (s. oben) und deren Lakton zu d-Glykosamin reducirten, dessen ursprünglicher Name sich auf diese Weise als gerechtfertigt erwies, und wieder hergestellt wurde. Die Entstehung der Chitose aus dem d-Glykosamin erkannten die nämlichen Forscher als Ergebniss einer verwickelteren Reaction, die der weiteren endgültigen Aufklärung durch neue Versuche noch harrt.

Nach den eingangs erwähnten, sowie nach anderen, weiter unten (s. bei Chitose) noch näher zu besprechenden Arbeiten über die Chitine schien es, als seien ausschliesslich diese, im Thier- und Pflanzenreiche zwar keineswegs spärlich vorkommenden, aber doch einer engbegrenzten Gruppe angehörigen Substanzen als Mutterstoffe des d-Glykosamins anzusehen. Spätere Forschungen lehrten jedoch, dass d-Glykosamin sehr allgemein verbreitet ist, indem es, entweder als solches, oder primär in Gestalt eines complicirteren Kohlenhydrates (Polysaccharides), als Bestandtheil mindestens einer grossen Gruppe der Eiweissstoffe auftritt, nämlich der Glykoproteïde, insbesondere der Mucine, Mucoide, und ihrer Abkömmlinge (HOPPE-SEYLER, B. 27, 3329; MÜLLER und SEEMANN, C. 99, 1130; MÜLLER, Biol. 42, 468; ZANETTI, H. 29, 373; NEUBERG, B. 34, 3961; LANGSTEIN, H. 31, 49; KOSSEL, B. 34, 3241).

Erhitzt man z. B. 20 g Mucin des menschlichen Sputums mit 100 ccm concentrirter Salzsäure und 900 ccm Wasser drei bis vier Stunden im Wasserbade, so erhält man nach MÜLLER neben Essigsäure und etwas Lävulinsäure (nicht Furol), bis 34 Proc. der Trockensubstanz an salzsaurem Glykosamin; 21 bis 23 Proc. des nämlichen Körpers liefert das Submaxillaris-Mucin, das jedoch nur durch concentrirtere Säuren zersetzt wird (STEUDEL, H. 34, 353), und einen noch höheren Procentsatz fast völlig reiner Sub-

stanz das Pseudomucin der menschlichen Ovarien und Ovarial-Cysten (HAMMARSTEN, H. 6, 194; ZÄNGERLE, C. 1900, 1035; NEUBERG und HEYMANN, Chz. 26, R. 133), sowie das in manchen Cysten und Cystomen auftretende Paramucin (PANZER, H. 28, 363; LEATHES, C. 1900, 45), dessen Einheitlichkeit und Individualität ORGLER und NEUBERG jedoch in Abrede stellten (H. 37, 407). Von den Mucoiden ist am eingehendsten das Ovo-Mucoid des Hühnereies untersucht, das bei der Hydrolyse nach MÖRNER (H. 18, 525), SPENCER (H. 24, 354), ZANETTI (C. 98, 625), SEEMANN (C. 98b, 1271), MÜLLER (Biol. 42, 468), und LANGSTEIN (Bioch. 1, 383), neben Essigsäure verschiedene, zwischen 10 und 30 Proc. der Trockensubstanz wechselnde Mengen Glykosamin-Chlorhydrat ergiebt, und nach LANGSTEIN eine andere Kohlenhydratgruppe bestimmt nicht enthält; ähnlich verhalten sich auch nach denselben Autoren die Mucoide der Ovarien, des Blutserums, der Eiweissdrüsen des Frosches, der Eihüllen der Sepia-Eier, die der Sehnen, der elastischen Gewebe, und der Knochen (GIES und CUTTER, C. 1902b, 1058 und 1266), sowie die der Gallertmasse gewisser Schwämme, z. B. Chondrosia reniformis (FÜRTH, C. 1901b, 1024); das Mucoid des Blutserums ist nach ZANETTI sogar mit dem Ovomucoid identisch (Chz. 27, R. 162).

In welcher Weise das Glykosamin in diesen Eiweissstoffen gebunden ist, lässt sich bisher nicht bestimmt angeben; in einigen Fällen gelingt die Abspaltung ziemlich leicht, in anderen nur schwierig, auch treten zuweilen neben Glykosamin noch andere Substanzen auf, die die Zusammensetzung amidirter Hexosen oder Hexobiosen haben. Als Zwischenstufen der Spaltung, oder schon als weitere Zersetzungsproducte, wurden, z. B. von LEATHES (a. a. O.), das aus seinem sogen. Paramucin gewonnene Paramucosin, $C_{12}H_{22}NO_{10}$, bezeichnet, sowie von MÖRNER und SCHMIEDEBERG (B. 25, R. 472) das von ihnen zuerst aus Chondroitin (s. unten) dargestellte Chondrosin, $C_{12}H_{21}NO_{11}$; als Formeln dieser beiden, anscheinend einander sehr nahestehenden, leider aber auch in gleichem Maasse fragwürdigen Substanzen wurden angegeben:

$$CH_2OH(CHOH)_3 \, . \, \underset{}{\overset{\displaystyle COH}{\overset{|}{C}}}H \, . \, N : CH \, . \, (CHOH)_4 \, . \, CH_2OH$$

und $$CH_2OH \, . \, (CHOH)_3 \, . \, \overset{\displaystyle COH}{\overset{|}{C}}H \, . \, N : CH \, . \, (CHOH)_4 \, . \, COOH.$$

Ob auch Zugehörige anderer Abtheilungen der Eiweissstoffe

Glykosamin-Gruppen enthalten, ist zur Zeit noch fraglich; bei den Nucleoproteïden, z. B. jenen des Pankreas, ist es, entgegen HAMMARSTEN, nach MÜLLER und LÜTHJE nicht der Fall (Biol. 42, 468), die Glykosamin-führenden Albumine des Hühner-Eiweisses und -Eigelbes sowie des Serums aber stehen den Mucoiden so nahe, dass HAMMARSTEN sie ihnen sogar ohne Weiteres zurechnet.

Bereits bei Besprechung des Vorkommens der Glykose wurde der Arbeiten über die Abspaltung von Zucker aus Hühnereiweiss gedacht, und auch die Entstehung von Glykosamin bezw. von Chitose erwähnt; die älteren Angaben waren jedoch mit Unsicherheiten behaftet, da Beimischungen des nach LANGSTEIN (Chz. 27, R. 75) einen ursprünglichen Bestandtheil des Hühnereiweisses bildenden Ovo-Mucoides wahrscheinlich blieben, und die Thatsache unbekannt war, dass neben krystallisirbarem Albumin u. a. auch unkrystallisirbares Conalbumin vorhanden ist, sowie ein weder zu den Mucinen noch zu den Mucoiden gehöriges Euglobulin (LANGSTEIN, C. 1901b, 814), das nach OBERMAYER und PICK selbst wieder aus mindestens vier verschiedenen Körpern bestehen soll (Chz. 26, R. 126). Durch die Arbeiten von MÜLLER und SEEMANN (C. 98b, 1271 und 99, 1130; Biol. 42, 468), OSBORNE und CAMPBELL (Am. 22, 422), SPENCER (H. 24, 354), HOFMEISTER (H. 24, 159; C. 1902b, 1263), und LANGSTEIN (H. 31, 49; B. 35, 176) ist es jedoch festgestellt, dass das reinste krystallisirte Albumin des Hühnereiweisses thatsächlich Glykosamin-Gruppen enthält, und bei der Behandlung mit verdünnten Säuren, z. B. beim Kochen mit fünf Theilen dreiprocentiger Salzsäure, wechselnde, nach LANGSTEIN bis zu 15 Proc. der Trockensubstanz ansteigende Mengen Glykosamin-Chlorhydrat ergiebt; 9 Proc. von diesem liefert nach LANGSTEIN auch das Conalbumin, und 11 Proc. das Euglobulin. Im reinen Albumin des Hühnereigelbes ist ebenfalls Glykosamin nachgewiesen, und zwar erhält man bei der Einwirkung von Bromwasserstoff eine nicht unbedeutende Menge davon, und daneben bei der Oxydation d-Zuckersäure, vermuthlich durch Spaltung einer complicirten Substanz, der aber kein Säurecharakter zukommt (NEUBERG, B. 34, 3963).

Die Form, in der das Glykosamin im Albumin des Hühnereiweisses enthalten ist, kann ebenfalls noch nicht bestimmt angegeben werden; nach FRÄNKEL (M. 19, 747) ist in diesem Albumin, wie auch in dem des Fleisches, eine relativ locker gebundene stickstoffhaltige, und vielleicht auch noch eine zweite, stickstoff-

freie Kohlenhydratgruppe vorgebildet, die durch Einwirkung peptischer und tryptischer Enzyme (z. B. Pepsin-Salzsäure), sowie durch Kochen mit Kali oder Barythydrat leicht abgespalten wird. FRÄNKEL gewann auf diese Weise, jedoch wegen der schwierigen und mit grossen Verlusten verbundenen Reinigung nur in ganz geringer Menge (1 Proc.), ein Albamin genanntes Product, das der Formel $n(C_6H_9O_4.NH_2) + H_2O$, oder, da n wahrscheinlich $= 2$ ist, der Formel $C_{12}H_{18}O_8(NH_2)_2 + H_2O$, also im Ganzen der Zusammensetzung einer zweifach amidirten Biose, $C_{12}H_{22}O_9N_2$, entspricht. Das Albamin ist eine weisse, undeutlich krystallinische, nicht hygroskopische Masse, die sich bei 160° bräunt und bei 200° ohne vorherige Schmelzung Zersetzung erleidet, sich leicht in Wasser, wenig in Alkohol, gar nicht in Aether löst, und die Drehung $\alpha_D = +30{,}22°$ zeigt; es wirkt nicht reducirend, giebt die α-Naphtol-Reaction, nicht aber die Biuret- und die MILLON-sche Reaction, liefert mit verdünnten Säuren digerirt kein Furol, und färbt sich nicht mit Phloroglucin und Salzsäure, enthält also weder eine Pentosan- noch eine Glykuron-Gruppe, wird durch ammoniakalischen Bleiessig gefällt, und ergiebt beim Benzoyliren das Glykosamin-Tetrabenzoat vom Smp. 194° (s. unten). Gegen heisse verdünnte Salzsäure ist es noch unbeständiger wie Chitosan (s. bei Chitose), und giebt mit ihr nicht erst Glykosamin-Chlorhydrat, sondern anscheinend sogleich Chitose (?), die mittelst Phenylhydrazin in der stark reducirenden Lösung nachgewiesen werden kann (s. unten).

Das krystallisirte Serum-Albumin aus menschlichem und Pferde-Blute liefert nach LANGSTEIN, unter dem Einflusse heisser verdünnter Säuren, oder bei zwölfstündiger Digestion mit Pepsin-Schwefelsäure, primär vermuthlich eine Glykoalbumose oder ein Glykopepton, weiterhin eine Substanz $C_{12}H_{22}N_2O_9$ gleichfalls von der Zusammensetzung einer zweifach amidirten Biose, und schliesslich Glykosamin und eine Kohlenhydrat-Säure; diese giebt die Furol-Reactionen, reducirt nicht FEHLING'sche, wohl aber ammoniakalische Silber-Lösung, liefert ein unlösliches Baryumsalz, und lässt bei der Einwirkung von Benzoylchlorid und Alkali gelbe strahlige Conglomerate des Kaliumsalzes eines Benzoylderivates krystallisiren (LANGSTEIN, C. 1901 b, 1024; B. 35, 176; Chz. 26, R. 44). Verwandte Glykoalbumosen entstehen anscheinend bei der peptischen Spaltung des Fibrins (PICK, Chz. 26, R. 267), und bei der Hydrolyse des Blut-Globulines (LANGSTEIN, Chz. 26, 966; M. 24, 445).

Zu den Mucoiden gehörig, oder ihnen nahe verwandt, ist ferner das sogenannte Chondromucosin oder Osteoplasmid der Knorpel. Nach SCHMIEDEBERG (B. 25, R. 472), MÖRNER (H. 20, 357; 23, 311), sowie GIES und HAWK (C. 1902b, 1059 und 1266) besteht die Knorpelsubstanz wesentlich aus einem Albumoid, aus Leim (Collagen), und aus Chondromucosin, das richtiger Chondromucoid zu benennen wäre, und nicht nur einen constanten, sondern sogar einen specifischen Theil des Knorpelgewebes bildet, und für das Vorhandensein des letzteren selbst da charakteristisch sein dürfte, wo dieses, wie z. B. in den Wänden der grossen Arterien, bisher histologisch noch nicht nachgewiesen werden konnte. Unter dem Einflusse von Säuren, noch leichter unter dem von Alkalien, erleidet das Chondromucoid, dem von ÉTARD die sicher unrichtige, seinem Schwefelgehalte keine Rechnung tragende Formel $(C_{18}H_{35}O_{15}N_5)_n$ zugeschrieben wird (C. r. 132, 1184), eine sehr verwickelte Spaltung, als deren Producte ein Albuminat, Albumosen, Peptone, Schwefelsäure, Schwefelwasserstoff, reducirende Kohlenhydrate, und Chondroitinsulfosäure auftreten, welche letztere als der charakteristische Bestandtheil des Chondromucoides und des Knorpelgewebes überhaupt anzusehen ist.

Nachgewiesen ist gebundene Chondroitinsulfosäure im Knorpelgewebe und in pathologischen Knorpelbildungen des Menschen, im normalen menschlichen Harne (0,05 Proc.), in dem sie auch nach Eingabe ihres Natriumsalzes auftritt, im Tracheal- und Larynx-Knorpel, im hyalinen, elastischen und Bindegewebs-Knorpel, sowie im Nierengewebe des Rindes, in der Nasenscheidewand, dem Ohrenknorpel und der Magenschleimhaut des Schweines, und in den Skelettknorpeln der Rochen und Haifische; ausserdem kommt sie in kleinen Mengen auch frei oder als Natriumsalz in manchen Knorpelgeweben und in den Wänden grosser Schlagadern, z. B. der Aorta, vor (MÖRNER, a. a. O.; MÖRNER, C. 96, 715; KRAWKOW, C. 98, 261).

Zur Darstellung der Chondroitinsulfosäure fanden SCHMIEDEBERG und MÖRNER den Nasenknorpel des Schweines besonders geeignet, was jedoch MÜLLER und STÄHLIN (Biol. 42, 648) nicht bestätigen konnten. Behandelt man diesen Knorpel einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur mit Kalilauge von 2 bis 5 Proc. oder mit Pepsin-Salzsäure, so erhält man das sogenannte Peptochondrin, das unter dem Einflusse von Alkalien Salze der linksdrehenden Chondroitinsulfosäure, $C_{18}H_{22}NSO_{17}$, liefert, die bei der

Hydrolyse mit verdünnten Säuren zunächst Essigsäure, Schwefelsäure und Chondroitin, $C_{18}H_{27}O_{14}N$, und weiterhin Essigsäure und das schon oben erwähnte Chondrosin, $C_{12}H_{21}NO_{11}$, abspaltet; lässt man auf diese rechtsdrehende und stark reducirende Amidosäure Baryt einwirken, so zerfällt sie in Glykosamin und Glykuronsäure, die als Zersetzungsproduct von Chondroitinsulfosäure anderer Herkunft auch LEVENE nachgewiesen haben will (H. 31, 395).

In festerer Bindung als im Chondromucoid ist Chondroitinsulfosäure in dem von VIRCHOW entdeckten Amyloid der specifisch degenerirten menschlichen Leber enthalten, das aber nach KRAWKOW (Chz. 22, R. 13; C. 92 a, 593) in kleinen Mengen auch in normalen menschlichen Organen, z. B. in den Wandungen der grossen Schlagadern, und in grösseren in der Milz auftritt; nach COHN sollen aber auch Amyloide vorkommen, aus denen kein Glykosamin zu erhalten ist (H. 22, 153). Chondroitinsulfosäure, oder eine ihr nahestehende Substanz ist endlich nach SCHWARZ (H. 31, 460) und LEVENE (Am. 22, 80; 31, 395) ein Bestandtheil vieler, vielleicht sogar aller Mucine, und bedingt deren ausgesprochen saure Reaction, wie dies auch schon HOPPE-SEYLER als wahrscheinlich bezeichnete.

Entgegen den angeführten Untersuchungen bestreiten jedoch neuerdings NEUBERG (B. 35, 4011), sowie ORGLER und NEUBERG (H. 37, 407) die geschilderte Natur und auch die Einheitlichkeit der Chondroitinsulfosäure, der Chondroitinsäure (= Chondroitin), und der Chondrosinsäure (= Chondrosin), aus denen allen sie weder Glykosamin noch auch Glykuronsäure abzuspalten vermochten. Die Chondrosinsäure scheint eine reducirende (stickstofffreie?) Substanz in Verbindung mit einer stickstoffhaltigen Säure zu enthalten, deren Isolirung am besten gelingt, wenn man Chondrosinsäure mit Barytwasser längere Zeit im Brutschranke stehen lässt, das abgeschiedene Baryumsalz in Essigsäure löst, mit ammoniakalischem Bleiessig fällt, die Bleiverbindung mit Schwefelwasserstoff behandelt, das leicht krystallisirende Cadmium- oder Kupfer-Salz darstellt, und dieses abermals mittelst Schwefelwasserstoff zerlegt; kocht man Chondrosinsäure anhaltend mit Barytwasser, so erhält man ausschliesslich eine Säure $C_4H_8O_5$, die optisch-inactiv ist, ein Baryumsalz $(C_4H_7O_5)_2 . Ba$ giebt, und nicht mit der d-Erythronsäure übereinstimmt, die bei der Behandlung von Glykosamin mit Barytwasser entsteht (s. unten). Die erwähnte stickstoffhaltige Säure ist die Oxyaminosäure einer Hexose, $C_6H_{10}O_7(NH_2)$, schmeckt nicht süss, zeigt schwache Rechtsdrehung,

liefert kein Furol, und giebt keine der gewöhnlichen Farbenreactionen, wohl aber (ebenso wie d-Glykosaminsäure) die Pyrrolprobe. Bleiessig, Quecksilber-Acetat, und alkalisches Silbernitrat fällen sie theilweise, ammoniakalischer Bleiessig aber völlig; das Kupfersalz, $(C_6H_{12}O_6N)_2 . Cu$, krystallisirt in lasurblauen Nadeln, und auch das analoge Cadmiumsalz ist krystallinisch.

Zur Darstellung des d-Glykosamins ging man, vor dem Bekanntwerden der Synthese von Fischer und Leuchs, ausschliesslich von dem durch Einwirkung der Salzsäure auf Chitin gewonnenen Glykosamin-Chlorhydrate aus. Durch Zersetzung dieser Verbindung mit Silbercarbonat, oder des Sulfates mit Barytwasser, versuchten Tiemann (B. 17, 241) und Ledderhose (a. a. O.) das freie Amin abzuscheiden, erhielten aber nur eine kleine Menge zwar krystallisirender, aber unreiner, unbeständiger, und mit Zersetzungsproducten vermischter Substanz, die sich nicht wieder in das Chlorhydrat zurückverwandeln liess. Erst in viel späterer Zeit gelang es, unabhängig von einander, Breuer (B. 31, 2193), sowie Lobry de Bruyn und van Ekenstein (R. 15, 250 und 18, 77; B. 31, 2476; Z. 49, 730), Bedingungen für die Reindarstellung des Glykosamins in hoher Ausbeute (bis 90 Proc.) zu ermitteln. Nach Breuer ist es durchaus erforderlich, die Gegenwart oder Entstehung von Wasser auszuschliessen; man bereitet durch Einrühren einer heissen concentrirten wässerigen Lösung reinen Glykosamin-Chlorhydrates in 10 bis 15 Theile heissen absoluten Alkohols, einen äusserst feinen Niederschlag dieser Verbindung, trocknet ihn, schüttelt je 5 g davon mit 60 ccm absolutem Alkohol und 2,5 g Diäthylamin 24 Stunden bei Zimmertemperatur in einer Stöpselflasche, suspendirt den abgesaugten Niederschlag in Alkohol, schüttelt ihn 17 Stunden mit etwas Diäthylamin und Chloroform, wiederholt dies, wenn nöthig, saugt ihn abermals ab, und wäscht ihn mit Alkohol, Chloroform, und Alkoholäther völlig aus. Nach Lobry de Bruyn und van Ekenstein schüttelt man 5 g fein gepulvertes Glykosamin-Chlorhydrat mit 50 bis 75 ccm absolutem Methylalkohol und 0,534 g Natrium-Methylat fünf bis zehn Minuten, wobei erst Lösung und dann Abscheidung von Kochsalz erfolgt, und lässt das Filtrat krystallisiren; durch Zusatz von Aether wird dieser Vorgang sehr beschleunigt, liefert aber Kochsalz-haltige Krystalle, die mehrmals aus Methylalkohol umkrystallisirt werden müssen.

Das reine d-Glykosamin, das, als wichtiges Uebergangsglied zwischen Zuckern und Oxy-α-Aminosäuren, die Brücke zu

den, letztere oft enthaltenden Proteïnstoffen bildet (FISCHER und LEUCHS, B. 36, 24), hat die Formel und Moleculargrösse $C_6H_{13}NO_5$; seine Constitution erkannten schon FISCHER und TAFEL (B. 20, 2569) als $CH_2OH.(CHOH)_2.CH(NH_2).COH$, und verglichen sie mit der des Amidoaldehydes (B. 26, 95); die Configuration ist nach FISCHER und LEUCHS (a. a. O.), analog jener der d-Glykosaminsäure (s. oben),

$$CH_2OH-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-\overset{*}{C}H(NH_2)-COH,$$

also ebenfalls bei $\overset{*}{C}$ noch unsicher. Das Glykosamin scheint in zwei Modificationen auftreten zu können, und bildet ein feines, lockeres, blendend weisses, krystallinisches Pulver, schiesst aber aus siedendem Methylalkohol auch in schönen weissen, bis 1,5 mm langen Nadeln an, die sich bei 105° bräunen, und bei 110° unscharf und unter Zersetzung schmelzen; über Schwefelsäure und an trockener Luft ist es, wenn völlig rein, Monate lang haltbar, sobald jedoch Feuchtigkeit zutritt, zersetzt es sich unter Ammoniakentwickelung. Es löst sich leicht in Wasser, wenig in kaltem und warmem Alkohol und Methylalkohol, besser in siedendem Methylalkohol (in 38 Theilen), und gar nicht in Aether und Chloroform. Für das Drehungsvermögen fand LOBRY DE BRUYN $\alpha_D = +44^0$ für $c = 0{,}4$, und BREUER bei sofortiger Untersuchung $\alpha_D = +47{,}08$ bis $+48{,}64^0$, und nach 18 bis 24 Stunden $\alpha_D = +48{,}33$ bis $+50{,}39^0$, doch lässt er das Vorhandensein von Multirotation dahingestellt, um so mehr, als die Drehung auch schon mit sinkender Concentration der Lösung merklich wächst; ein älterer Werth von HOPPE-SEYLER und ARAKI (H. 20, 948), $\alpha_D = +84{,}98$ bis $+86{,}40^0$, scheint irrthümlich zu sein.

Die wässerige Lösung des reinen Glykosamins reagirt alkalisch, und ergiebt (bei $c = 10$) noch nach fünfwöchentlichem Stehen in der Kälte zum grössten Theile krystallisirtes Chlorhydrat, ist also ziemlich beständig; nicht völlig reines Glykosamin zersetzt sich aber oft schon binnen 24 Stunden, und beim Erwärmen tritt stets starker Zerfall ein, so dass z. B. nach einstündigem Kochen schon 10 Proc. des Stickstoffes in Form von Ammoniak entwichen sind. Als Producte der von der Menge des Lösungsmittels und des freien Alkalis, vom Luftzutritte, von der Temperatur u. s. f. abhängigen Zersetzung, die sich sowohl in wässe-

riger, als auch in alkoholischer und methylalkoholischer Lösung vollzieht, scheinen primär stickstoffhaltige Zucker-Derivate amidartiger Natur aufzutreten, die sich in der ammoniakhaltigen methylalkoholischen Lösung ziemlich beständig erweisen, krystallisirte Oxalate geben, und schon bei gewöhnlicher Temperatur fast momentan zwei, durch Alkohol trennbare Osazone liefern (deren eines Glykosazon ist), und vielleicht auch noch andere stickstoffhaltige Körper; secundär, wohl unter dem Einflusse allmählich frei werdenden Ammoniaks, scheidet sich dann, als Hauptproduct, ein Körper $C_6H_9NO_4$ ab, der ein Abkömmling der d-Fruktose ist (s. diese), und sich bildet, wenn diese Zuckerart längere Zeit in ammoniakalischer methyalkoholischer Lösung stehen bleibt; die nämliche Substanz tritt auch auf, wenn auf methylalkoholische Glykosamin-Lösung Natrium-Acetat, Natrium-Methylat, oder Natrium-Nitrit einwirkt (wobei kein Stickstoff entweicht), wenn man krystallisirtes Glykosamin mit ammoniakalischem Methylalkohol zwölf Wochen, oder bei 32° 18 bis 20 Tage in Berührung lässt, und endlich wenn man kleine Mengen Glykosamin-Chlorhydrat mit der äquivalenten Menge Alkali zersetzt, und die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet.

Glykosamin ist nach Tiemann mit Hefe nicht gährungsfähig, wird aber nach Ledderhose durch Fäulnissbacterien in Essigsäure und Buttersäure übergeführt, und bietet Schimmelpilzen eine vortreffliche Nährquelle (Czapek, C. 1902 b, 1069). Es reducirt energisch Kupfer-, Silber- und Wismuth-Lösung, und ist schon gegen kalte wässerige Alkalien sehr empfindlich; beim Erwärmen mit Natron spaltet es unter Bräunung und Entwickelung caramelartig riechender Dämpfe allen Stickstoff als Ammoniak ab, und giebt beim Erhitzen mit Natronlauge im Rückflussrohre auf 100° Milchsäure und Brenzcatechin. Beim Kochen mit Barythydrat entsteht nach Orgler und Neuberg (H. 37, 407) nicht, wie Schmiedeberg (C. 91 b, 124) angab, Chondronsäure, sondern d-Erythonsäure, $C_4H_8O_5$, es findet also ein ähnlicher Zerfall statt, wie bei der d-Fruktose (s. diese); reducirende Agentien wirken nicht ein; ebenso wenig Chlor- und Bromwasserstoffsäure, insofern sie nicht bei hoher Temperatur oder Concentration völlige Zersetzung hervorrufen (Pum, M. 12, 435). Beim Erwärmen von Glykosamin mit Kalium-, Natrium-, Baryum- oder Silber-Nitrit bildet sich nach Ledderhose (a. a. O.), Tiemann (B. 17, 241), und Kueny (H. 14, 330), vermuthlich die freie Chitose (s. diese).

Bei energischer Oxydation von Glykosamin, die u. a. schon

durch Verdampfen einer Lösung des Chlorhydrates in verdünnter Salpetersäure erfolgt, entsteht Isozuckersäure, $C_6H_8O_7$, bezw. Norisozuckersäure, $C_6H_{10}O_8$ (TIEMANN, B. 17, 246, und 27, 118; TIEMANN und HAARMANN, B. 19, 1257); die Beschreibung dieser Säuren wird gelegentlich jener der Chitose gegeben werden (s. unten). Oxydirt man aber in gelinder Weise, so gelingt es, nach FISCHER und TIEMANN (B. 27, 138), nur die Aldehydgruppe des Glykosamins in eine Carboxylgruppe überzuführen, und hierdurch eine Amidosäure, $C_5H_{10}(NH_2)O_4.COOH$, zu erhalten, die sich als identisch mit der bereits geschilderten d-Glykosaminsäure (früher d-Chitaminsäure genannt) erweist, und als 2-Amino-d-Glykonsäure zu betrachten ist; über die mittelst salpetriger Säure (unter Umlagerung) aus ihr entstehende Chitarsäure s. bei Chitose.

Glykosamin-Monacetat, $C_6H_{12}(C_2H_3O)NO_5$, entsteht nach BREUER, wenn man ein mehrere Stunden gestandenes Gemisch von methyl-alkoholischer Glykosamin-Lösung und Essigsäureanhydrid mit soviel absolutem Aether versetzt, dass sich die entstehende Trübung nicht mehr löst, und dann noch 24 Stunden stehen lässt; FRÄNKEL und KELLY (M. 23, 123) beobachteten es auch als eines der Producte, die bei Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Chitin abgespalten werden, und zeigten, dass die Acetylgruppe am Stickstoffatome sitzt. Es bildet monokline, dicke, farblose Nadeln, bräunt sich bei 150° und zersetzt sich unscharf bei 190°, löst sich leicht in Wasser und siedendem Methylalkohol, wenig in Alkohol, gar nicht in Aether, zeigt in Lösungen von 0,3275 bezw. 0,2342 g zu 20 bezw. 15 ccm $\alpha_D = +41,86$ bezw. $+39,72°$, reagirt neutral und bildet keine Salze, wirkt stark reducirend, und verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin.

Glykosamin-α-Pentacetat krystallisirt nach LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN (R. 18, 77; Z. 49, 730) zuerst, wenn man 3 g Glykosamin-Chlorhydrat mit 4 g Natriumacetat und 20 ccm Essigsäureanhydrid drei bis vier Minuten kocht, die Flüssigkeit in 50 ccm Wasser giesst, sie mit Soda neutralisirt, mit Chloroform fractionirt ausschüttelt, und dieses verdunstet. Es bildet Nadeln vom Smp. 183,5°, löst sich etwas in Wasser und absolutem Alkohol (100 ccm lösen bei 25° 0,98 bezw. 0,89 g), wenig in Weingeist und Benzol, ist optisch-inactiv, und regenerirt beim Kochen mit verdünnter Salzsäure Glykosamin-Chlorhydrat.

Glykosamin-β-Pentacetat krystallisirt aus der Mutterlauge der α-Verbindung nur langsam und schwierig, bildet schöne lange Nadeln vom Smp. 133°, löst sich leicht in heissem Alkohol

(100 g bei 25° gesättigte Lösung enthalten 11,3 g) und Chloroform, zeigt für $c = 2$ (in Chloroform) $\alpha_D = +86,5^0$, und verhält sich gegen kochende Salzsäure wie die α-Verbindung.

Glykosamin-Benzoate. Ein Pentabenzoat,

$$C_6H_8(C_7H_5O)_5NO_5,$$

erhielt PUM (M. 12, 435) bei Ausführung der BAUMANN'schen Reaction, oder beim zweistündigen Erhitzen von salzsaurem Glykosamin mit Benzoylchlorid auf 150 bis 160°; aus Eisessig krystallisirt es in feinen Nadeln vom Smp. 215°, die sich nicht in Wasser, schwer in kaltem Alkohol (in 200 Theilen), ziemlich leicht aber in heissem lösen. Wasser spaltet aus ihm nach MÜLLER (Biol. 42, 468) amorphe harzige Massen ab, die niedrigere Benzoate enthalten.

Schüttelt man eine Lösung von 5 g Glykosamin-Chlorhydrat in 20 g Wasser mit 140 ccm zehnprocentiger Natronlauge und 20 ccm Benzoylchlorid, so erhält man nach BAUMANN (B. 19, 3220) als Hauptproduct ein Tetrabenzoyl-Glykosamin,

$$C_6H_9(C_7H_5O)_4NO_5,$$

das lange Nadeln vom Smp. 197° bildet, in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol ziemlich, in Aether und Chloroform leicht löslich ist, mit Säuren unbeständige, durch Wasser zersetzbare Salze liefert, und sich mit Jodmethyl verbindet; kochende Alkalien zersetzen es unter Abspaltung von Ammoniak und Benzoësäure, dagegen greifen es Blausäure, Phenylhydrazin, Natriumamalgam und salpetrige Säure nicht an, so dass eine Benzoylgruppe vielleicht in den Amidrest eingetreten ist (KUENY H. 14, 330). Rauchende Salpetersäure spaltet eine schön krystallisirende Dibenzoylverbindung vom Smp. 166° ab, die sich vermuthlich auch unter den niederen, in kaltem Alkohol löslichen Estern vorfindet, die als Nebenproducte bei der Gewinnung des Tetrabenzoats auftreten. Ein Tribenzoat erwähnt FÜRTH (C. 1901 b, 1024).

Glykosamin-Formaldehyd, $C_7H_{15}O_6N$, glaubt EHRLICH (H. 31, 520) in einem Harne beobachtet zu haben.

Glykosamin-Oxim, $C_6H_{10}N_2O_5$, gewann BREUER durch eintägiges Stehen einer mit etwas Aether versetzten, heissen, absolut methylalkoholischen Lösung von Glykosamin und Hydroxylamin, in weissen, harten Prismen, die sich bei 100° bräunen, bei 127° unter Zersetzung schmelzen, und in absolutem Methylalkohol leicht löslich sind. Aus dem Oxime des Glykosamin-Chlorhydrates (s. unten) kann diese Verbindung ebenfalls dargestellt werden.

Glykosamin-Semicarbazid, $C_7H_{16}N_4O_5$, bildet nach BREUER farblose Nadeln, schmilzt unter Zersetzung bei 165°, löst sich in absolutem Alkohol, und kann mittelst Benzaldehyd glatt zerlegt werden. Aus dem Semicarbazide des Glykosamin-Chlorhydrates (s. unten) erhält man die Verbindung ebenfalls.

Glykosamin-Phenylisocyanat-Verbindung. Versetzt man eine gut gekühlte Lösung von 2,25 g Glykosamin-Chlorhydrat in 30 ccm Wasser und 10 ccm n-Kalilauge tropfenweise und unter stetem Schütteln mit 1,19 g Phenylisocyanat, so scheint zunächst ein amorphes, noch reducirendes, schon in verdünntem Alkali unlösliches Additionsproduct

$$CH_2OH.(CHOH)_3.CH\Big\langle{COH \atop NH.CO.NH.C_6H_5}$$

zu entstehen; erwärmt man dieses eine Stunde mit 20procentiger Essigsäure im Wasserbade, so geht es fast quantitativ in sein Anhydrid, $C_{13}H_{16}O_5N_2$, über, das als α-Tetraoxybutyl-ν-Phenyl-μ-Hydroximidazol

```
                          C—— == CH
                         /|       |
CH2OH.(CHOH)3 . N=C—N . C6H5
                          |
                          OH
```

anzusehen ist. Es bildet schöne weisse, rhombische Krystalle, die sich bei 200° bräunen und bei 210° schmelzen, ist wenig löslich in Alkohol und Wasser (in 165 Theilen), zeigt $\alpha_D = +76{,}9°$, wirkt nicht reducirend, und ist werthvoll für den Nachweis des Glykosamines, um so mehr, als seine Unlöslichkeit in alkalischen Flüssigkeiten eine Trennung von gleichzeitig anwesenden Amidosäuren ermöglicht (STEUDEL, H. 33, 223; 34, 353).

Glykosamin-Phenylsenföl-Verbindung. Ein dem vorigen ganz analoges Imidazolderivat

```
                          C== ==CH
                         /|      |
CH2OH.(CHOH)3.N=C—N.C6H5,
                          |
                          SH
```

das α-Tetroxybutyl-ν-Phenyl-μ-Mercapto-Imidazol, entsteht, gemäss der Gleichung

$$C_6H_{13}O_5N + C_6H_5.N:CS = H_2O + C_{13}H_{16}O_4H_2S,$$

wenn man 3,6 g Glykosamin mit 2 g Phenylsenföl schüttelt, oder 4,3 g Glykosamin-Chlorhydrat nebst der berechneten Menge Soda-

lösung, 2 g Phenylsenföl, und so viel Aceton, dass eine klare Mischung entsteht, 48 Stunden stehen lässt, im Wasserbade verdampft, und den anfangs öligen, aber bald erstarrenden Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Es bildet weisse lange Prismen oder centimeterlange Nadeln vom Smp. 108°, löst sich leicht in heissem Wasser und Alkohol, schwer in kaltem, etwas in Aceton, und gar nicht in Essigester und Benzol, zeigt für $c = 2\ \alpha_D = +58^0 20'$, wirkt nicht reducirend, und giebt mit Silbernitrat und Sublimat einen weissen, flockigen, in heissem Wasser löslichen Niederschlag, und mit Kupfersulfat eine ähnliche, grünliche bis bräunliche Fällung. — Aus unreinen, z. B. Proteïnstoffe u. dgl. enthaltenden Lösungen krystallisirt diese Verbindung nicht aus (NEUBERG und WOLFF, B. 34, 3843).

Glykosamin-Allylsenföl-Verbindung, $C_{10}H_{16}O_4N_2S$, ist der vorstehenden sehr ähnlich und bildet lange, weisse Prismen vom Smp. 138°; die Löslichkeit ist etwas grösser als die des Phenylsenföl-Derivates (NEUBERG und WOLFF, a. a. O.).

Glykosamin-Phenyl-Hydrazon. Ob eine solche Verbindung primär entsteht, ist fraglich, jedenfalls konnte sie bisher nicht isolirt werden; beim weiteren Kochen mit Phenylhydrazin erhielt BREUER Glykosazon, das sich jedoch, wie bereits TIEMANN (B. 27, 118) beobachtete, und MÜLLER (Biol. 42, 468) bestätigte, nur unvollständig und langsam bildet und abscheidet.

Glykosamin-Diphenyl-Hydrazon, $C_{18}H_{23}N_3O_4$, entsteht nach BREUER nicht aus freiem, wohl aber aus nascirendem Glykosamin; lässt man äquivalente Mengen von Glykosamin-Chlorhydrat, absolut alkoholischem Kali, und Diphenylhydrazin mit etwas Ligroin 48 Stunden stehen, so krystallisirt es in schönen langen Nadeln, die sich bei 140° bräunen und bei 162° zersetzen, in absolutem Alkohol, Aether und Chloroform unlöslich sind, und in Berührung mit Wasser oder Weingeist Zerfall erleiden.

Glykosamin-Cyanhydrin ist das Nitril der noch weiter unten zu besprechenden 2-Amino-Glykoheptonsäure von NEUBERG (B. 35, 4009).

Glykosamin-Chlorhydrat, $C_6H_{11}(NH_2)O_5 . HCl$, wird durch Neutralisation einer frischen Lösung der reinen Base quantitativ erhalten, und tritt nach TANRET (Bl. III, 17, 802) in zweierlei Modificationen auf. Die α-Form bildet schöne, glänzende, süsslich-salzig schmeckende, monokline Krystalle vom Axenverhältnisse $a:b:c = 1{,}5889:1:0{,}7786$, $\beta = 85^0 30'$ (FOCK, Kryst. 14, 49), die sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol und gar nicht in

Aether lösen, und zeigt die Drehung $\alpha_D^{20} = +100^0$, die bei längerem Stehen auf $\alpha_D^{20} = +72{,}5^0$ herabsinkt; die β-Form, die man erhält, wenn man die α-Form in zwei Theilen Wasser von 60^0 löst, und die Lösung nach dem Abkühlen unter heftigem Umrühren in 10 Theile absoluten Alkohol giesst, krystallisirt in hexagonalen Nädelchen, und zeigt für $t = 0$ bis 20^0, unabhängig von der Concentration und vom Alkoholgehalte der Lösung, die constante Drehung $\alpha_D = +72{,}5^0$; das nämliche Verhältniss der beiden Drehungen beobachtete auch SUNDWIK (H. 34, 157). Früher hatten gefunden: LEDDERHOSE (a. a. O.) für $c = 10$ bis $16{,}5$, unabhängig von der Temperatur, $\alpha_D = +69{,}54^0$, WINTERSTEIN (B. 27, 3113) für $c = 10$ $\alpha_D = 73{,}7^0$, MÜLLER (Biol. 42, 468) $\alpha_D = +69{,}9^0$; nach LANDOLT (B. 19, 49) nimmt die Rotation mit steigender Verdünnung erst ab, dann aber wieder zu, so dass für $p = 5{,}1584$ und $2{,}5926$, und bei $\alpha_4^{20} = 1{,}01865$ und $1{,}00853$, $\alpha_D = +74{,}64^0$ und $70{,}61^0$ beträgt.

Die wässerige Lösung des Chlorhydrates ist in der Wärme sehr veränderlich (TANRET). Silbercarbonat scheint d-Glykoson zu ergeben (LOBRY DE BRUYN, R. 15, 250), Kupferoxydhydrat wird mit lazurblauer Farbe gelöst, ammoniakalischer Bleiessig bewirkt eine starke Fällung, und concentrirte Kalilauge spaltet, besonders beim Erwärmen, Ammoniak ab, wobei Gelbfärbung eintritt, und ein Geruch nach Caramel bemerklich wird (WINTERSTEIN, B. 27, 3113). Mit Phenylhydrazin behandelt, liefert das Chlorhydrat, anscheinend unter Umlagerung, ein Osazon, das identisch mit jenem der d-Glykose und der d-Fruktose ist (TIEMANN, B. 19, 49; FISCHER und TIEMANN, B. 27, 138); ein Methylphenyl-Osazon lässt sich nicht darstellen (NEUBERG, B. 35, 961).

Eine krystallisirte Acetylverbindung des Glykosamin-Chlorhydrates erwähnen LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN (R. 15, 250).

Eigenthümliche Verbindungen liefert das Chlorhydrat, das offenbar die Salzsäure in fester Form gebunden oder eingelagert enthält, mit Hydroxylamin, Semicarbazid und Phenylhydrazinen:

Das Oxim, $C_6H_{15}O_5N_2Cl$, erhielt WINTERSTEIN (B. 29, 1392), indem er eine concentrirte wässerige Lösung der Componenten zwölf Stunden stehen liess und dann im Wasserbade bei 40 bis 50^0 eindampfte; aus Alkohol von 70 Proc. krystallisirt es in kleinen, radial angeordneten Nadeln vom Smp. 166^0; es löst sich in kaltem Wasser und siedendem Weingeist, liefert mit Silbernitrat Chlorsilber, reducirt ammoniakalische Silberlösung unter

Spiegelbildung, löst frisch gefälltes Kupferoxydhydrat prächtig pfirsichblüthenroth, giebt mit NESSLER's Reagens eine schwache braune Fällung, und bildet beim Erwärmen mit starker Natronlauge Cyannatrium. Lässt man auf die in Alkohol suspendirte Verbindung Diäthylamin einwirken, so geht sie nach BREUER in das Glykosamin-Oxim über. — In wesentlich besserer Ausbeute (75 Proc.) entsteht das Oxim, $C_6H_{15}O_5N_2Cl$, bei Anwendung eines Ueberschusses von Hydroxylamin (NEUBERG und WOLFF, B. 35, 4017). Beim Acetyliren liefert es das Pentacetat des d-Glykosaminsäure-Nitriles,

$$CH_2O(C_2H_3O).[CHO(C_2H_3O)]_3.CH.NH(C_2H_3O).CN;$$

dieses krystallisirt in glasglänzenden Prismen vom Smp. 118 bis 119°, und spaltet zwar mit Silberoxyd Blausäure ab, ergiebt aber dabei keine fassbare Pentose.

Das Semicarbazid, $C_7H_{17}N_4O_5Cl$, stellte BREUER dar, indem er eine 24 Stunden gestandene concentrirte Lösung der Componenten im Vacuum bei 50° eindampfte; es krystallisirt in farblosen Nadeln, die sich bei 140° bräunen und bei 160 bis 170° zersetzen, ist in Wasser leicht löslich, in absolutem Alkohol und Methylalkohol unlöslich, und wird durch Digeriren mit Diäthylamin in Glykosamin-Semicarbazid übergeführt.

Das p-Nitrophenyl-Hydrazon, $CH_2OH.(CHOH)_3.CH(NH_2.HCl).CH = N_2H.C_6H_4(NO_2)$, scheidet sich nach NEUBERG und WOLFF (B. 34, 3842) ab, wenn man Lösungen von 2,15 g des Chlorhydrates in 10 ccm Wasser und 1,53 g des Hydrazines in 50 ccm absoluten Alkohols mischt, nach zweitägigem Stehen im Vacuum concentrirt, mit Alkohol und Aether durchrührt, die in etwas Wasser gelöste Masse mit 20 Theilen absoluten Alkohols versetzt, mit Thierkohle entfärbt, und bei 40° concentrirt; es bildet gelbe mikroskopische Nadeln, die bei 210° unter Zersetzung und starker Gasentwickelung schmelzen, löst sich etwas in Wasser, wenig in Alkohol und Pyridin, gar nicht in anderen Lösungsmitteln, und zeigt für $c = 2$ $\alpha_D = -75°$; die gelbe wässerige Lösung färbt sich auf Zusatz von Alkali tiefroth, von Ammoniumcarbonat rosa.

Glykosamin-Bromhydrat wird nach BREUER am leichtesten durch Zusatz von Bromwasserstoff zu methylalkoholischer Glykosaminlösung gewonnen; es ist, aus Wasser krystallisirt und noch feucht, zersetzlich, sofort mit Alkohol und Aether gewaschen und langsam bei 100° getrocknet, aber völlig beständig; es bildet

glänzende, weisse, monokline Prismen, ist mit dem Chlorhydrat isomorph, löst sich leicht in Wasser, wenig in Alkohol, gar nicht in Aether, und zeigt Rechtsdrehung, die gemäss der Formel $\alpha_D^0 = +55{,}21^0 + 0{,}053053\ q$ mit steigender Verdünnung zunimmt (LANDOLT, B. 19, 155; TIEMANN, B. 19, 156; NEUBERG, B. 34, 3482). Mit p-Nitrophenylhydrazin giebt es eine Verbindung $C_{12}H_{19}O_6N_4Br$, deren gelbliche Krystalle bei 190° unter Zersetzung zu schmelzen beginnen, und die der des Chlorhydrates gleicht, jedoch etwas leichter löslich ist (NEUBERG und WOLFF, B. 34, 3842).

Glykosamin-Jodhydrat scheidet sich nach BREUER beim langsamen Verdunsten der mit Aether versetzten methylalkoholischen Lösung der Componenten in grossen, prachtvoll glänzenden Platten aus, die sich bei 145° bräunen, und bei 165° unter Zersetzung schmelzen; es löst sich in Wasser, absolutem Alkohol und Methylalkohol, die wässerige Lösung ist aber nach TIEMANN unbeständig, und zersetzt sich beim Concentriren.

Krystallisirtes Glykosamin-Sulfat, -Citrat, und -Tartrat beobachtete BREUER ebenfalls, und TIEMANN gewann auch das Acetat und Nitrat krystallisirt; die Lösungen dieser Verbindungen sind unbeständig und reagiren sauer. Das Oxalat, $(C_6H_{13}NO_5)_2 . C_2H_2O_4$, erhielt BREUER, indem er eine concentrirte wässerige Glykosaminlösung mit absolut alkoholischer Oxalsäurelösung, sowie mit Alkohol und Aether versetzte; es bildet feine Nadeln, die sich bei 145 bis 150° bräunen und bei 155° zersetzen, löst sich leicht in Wasser, nicht in Alkohol und Aether, nnd reagirt neutral.

Die Verbindungen, die nach TIEMANN auf Zusatz von alkoholischem Kali und von ammoniakalischem Bleiessig zu Glykosamin-Lösung ausfallen, sind nicht näher untersucht.

Zum Nachweise des Glykosamines, z. B. bei der Spaltung von Eiweissstoffen, eignet sich nach NEUBERG und WOLFF (B. 34, 3840) am besten die Oxydation zu Norisozuckersäure, die man als Bleiverbindung ausfällt, durch Schwefelwasserstoff in Freiheit setzt, und in das sehr charakteristische Cinchoninsalz überführt. Zur Trennung von der Zucker- oder Schleimsäure kann deren Eigenschaft dienen, viel leichter lösliche Alkaloidsalze, dagegen viel schwerer lösliche Doppelhydrazide zu geben (s. bei Chitose).

Die gewöhnlichen Farbenreactionen der Aldo- und Keto-Hexosen, sowie der Pentosen, giebt d-Glykosamin nicht (ROSIN, H. 38, 555; NEUBAUER, M. 24, 460).

Glykose-Ureïd, $C_6H_{12}O_5 = N.CO.NH_2$. Diese, vielleicht auch im Harne vorkommende Verbindung erhielten Lobry de Bruyn und Schoorl (R. 19, 398), sowie Schoorl (R. 22, 31), in amorphem Zustande beim Zusammenschmelzen von Glykose-anhydrid (Smp. 145°) und Harnstoff (Smp. 132°), das, wie bereits Herzfeld (D. Z. 22, 876) wahrgenommen hatte, unter theilweiser Zersetzung schon bei 100° erfolgt, und in krystallisirtem bei der Reaction zwischen Glykose, Harnstoff und verdünnten Säuren, die aber, weil umkehrbar, sets nur unvollständig, und bei 50° nicht viel besser als schon bei 25° verläuft; beim blossen Kochen der Componenten in wässeriger oder alkoholischer Lösung tritt keine Verbindung ein.

Zur Darstellung löst man 6 kg Glykose, 2 kg Harnstoff und 550 g concentrirte Schwefelsäure (vorher mit Wasser verdünnt) zu 30 Litern, lässt 14 Tage bei 50° stehen, neutralisirt noch warm mit 2,5 kg feingeriebenem Baryumcarbonat, decantirt nach 24 Stunden, wäscht den Niederschlag durch zweimaliges Mischen mit 1 bis 2 Litern Wasser und Absaugen aus, versetzt die ganz schwach saure Lösung mit 0,5 kg Presshefe, lässt unter Zugabe von 750 ccm doppeltnormaler Schwefelsäure zwei Tage gähren, filtrirt die mit 0,5 kg Baryumcarbonat neutralisirte und mit etwas Kieselguhr und Holzschleifmehl vermischte Flüssigkeit, concentrirt sie im Vacuum bei 50° zu 5 Litern, rührt wo möglich einige Impfsplitter ein, und lässt einige Tage stehen; die Krystalle saugt man erst für sich, und dann nochmals nach dem Anreiben mit Methylalkohol ab, löst sie in wenig heissem Wasser, rührt kochenden 95 procentigen Alkohol bis zur beginnenden Trübung hinzu, und lässt ganz allmählich abkühlen.

Das reine Glykose-Ureïd bildet centimeterlange, wasserklare, rhombische Tafeln und Nadeln vom Smp. 207° und vom Brechungsindex 1,56, besitzt das specifische Gewicht 1,480, löst sich leicht in Wasser, etwas in Alkohol (bei 25° in Alkohol von 100 Proc. zu 0,042 Proc., in solchem von 85 Proc. zu 0,72 Proc.) und Methylalkohol (bei 25° in solchem von 100 Proc. zu 0,20 Proc.), und gar nicht in Aether, Aceton, Chloroform, Essigester, Benzol und Ligroin. Die Verbrennungswärme ist 3742 cal. für 1 g und 8307 cal. für 1 g-Mol., die Bildungswärme gemäss der Gleichung $C_6H_{12}O_6 + CO(NH_2)_2 = H_2O + C_7H_{14}N_2O_6 - 49$ Cal. Das Drehungsvermögen beträgt $\alpha_D^{25} = -23{,}5°$, Multirotation ist nicht nachweisbar. Die Moleculargrösse entspricht der einfachen Formel $C_7H_{14}N_2O_6$; die basischen Eigenschaften sind äusserst schwach,

und es entstehen keine Salze mit mineralischen oder organischen Säuren. Gährungsvermögen ist nicht vorhanden.

Die wässerige Lösung ist schon bei 50° unbeständig und spaltet beim Kochen Ammoniak ab. Natriumamalgam wirkt nicht reducirend, Brom allein nicht oxydirend; Brom und Bleicarbonat ergeben keine fassbare Säure, Hydroperoxyd und Eisensalze nur Oxalsäure. Verdünnte Alkalien bewirken allmähliche Hydrolyse, concentrirte Zersetzung unter theilweiser Umlagerung in andere Zuckerarten; FEHLING'sche Lösung wird aber erst nach längerem Kochen und viel langsamer als von Traubenzucker reducirt, BARFOED'sche binnen ein bis zwei Minuten gar nicht. Säuren, auch Essigsäure, zerlegen das Glykose-Ureïd in der Kälte bis zu einem gewissen Grenzzustande (da die Reaction umkehrbar ist), in der Wärme aber völlig; salpetrige und unterbromige Säure zersetzen es unter Stickstoffentwickelung.

Ein Nitramin, $C_6H_{12}O_5 = N.CO.NO_2$, entsteht beim Behandeln des Glykose-Ureïdes mit absoluter Salpetersäure in Form einer gelblichen Masse. Beim Acetyliren mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat oder Chlorzink erhält man als alleiniges Product ein Pentacetat, $C_7H_9(C_2H_3O)_5O_6N_2$, das in langen rhombischen Nadeln vom Smp. 200° krystallisirt, sich leicht in heissem Wasser und Alkohol, ziemlich in Chloroform und Essigester, und etwas in Aether und Benzol löst, und erst nach längerem Kochen reducirt; da die eine Acetylgruppe dem Harnstoffreste anhaftet, reagirt die Verbindung nicht mit salpetriger Säure und Natriumhypobromit, und lässt sich auch nicht in das Glykose-Pentacetat überführen. Ein Tetrabenzoat des Glykose-Ureïdes krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln vom Smp. 118°.

Von den substituirten Harnstoffen reagiren mit Glykose nur die unsymmetrischen, d. h. jene, die noch eine unveränderte NH_2-Gruppe enthalten; doch ist diese Regel nicht umkehrbar, denn sie gilt z. B. nicht für den asymmetrischen Diphenyl-Harnstoff. Dargestellt sind z. B. Glykose-Methylureïd, $C_8H_{16}O_6N_2$, das nur langsam in Nadeln vom Smp. 126° krystallisirt, in Wasser und Alkohol leicht löslich ist, $\alpha_D = -30{,}3°$ zeigt, und BARFOED's Lösung nicht reducirt; Glykose-Dimethylureïd, $C_9H_{18}O_6N_2$, dessen mikroskopische Kryställchen bei 157° unter Gasentwickelung schmelzen, das $\alpha_D = -33°$ zeigt, und nicht reducirend wirkt; Glykose-Phenylureïd, $C_{13}H_{18}O_6N_2$, das weisse Krystalle vom Smp. 223° bildet, sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol löst, und $\alpha_D = -55°$ zeigt.

Glykose-Semicarbazon. Diese, zuerst von HERZFELD (Z. 45, 853; Bl. Ass. 14, 377) krystallisirte, aber nicht ganz rein gewonnene Verbindung bildet sich gemäss der Gleichung

$$C_6H_{12}O_6 + CO<{NH.NH_2 \atop NH_2} = H_2O + CO<{NH.N = C_6H_{12}O_5, \atop NH_2}$$

beim Erkalten einer mit etwas Aether versetzten alkoholischen Lösung von Glykose und freiem Semicarbazid (BREUER, B. 31, 2199); es krystallisirt in schönen farblosen Nadeln vom Smp. 175° und löst sich leicht in absolutem Methylalkohol. Durch Kochen mit Benzaldehyd wird es nach HERZFELD leicht zerlegt.

Glykose-Thiosemicarbazon, $C_6H_{11}O_5=N.NH.CS.NH_2$, entsteht nach NEUBERG und NEIMANN (B. 35, 2055), wenn man eine Lösung von 1,8 g Glykose und 0,9 g Thiosemicarbazid in möglichst wenig Wasser mit soviel absolutem Alkohol versetzt, dass eben noch keine bleibende Trübung eintritt, zwei Stunden rückfliessend kocht, und die beim Abkühlen ausgeschiedene Masse aus Alkohol von 80 Proc. umkrystallisirt. Die Substanz bildet weisse rhombische Plättchen vom Smp. 204°, ist allein in Wasser löslich, und giebt keine beständige Verbindung mit Silbernitrat.

Glykose-Guanidin fand HERZFELD dem Semicarbazon ganz analog, stellte es aber nicht rein dar (a. a. O.).

Glykose-Amidoguanidin. Das Chlorhydrat dieser Verbindung entsteht nach der Gleichung

$$C_6H_{12}O_6 + CN_4H_6.HCl = H_2O + C_7H_{16}N_4O_5.HCl,$$

wenn man 18 g Glykose mit 100 ccm Alkohol von 96 Proc. und so viel Wasser, dass der Zucker zur Hälfte in Lösung geht, im Wasserbade erwärmt, 11,05 g gepulvertes salzsaures Amido-Guanidin $C{\diagup NH.NH_2 \atop {=NH \atop \diagdown NH_2}}$ hinzurührt, die Masse nach 24stündigem Stehen mit Alkohol von 96 Proc. wäscht und absaugt, sie aus ebensolchem Alkohol umkrystallisirt, und im Vacuum bei 111° trocknet. Die Verbindung bildet Warzen rhombischer Krystalle der Formel $C_7H_{16}N_4O_5.HCl + H_2O$ vom Smp. 165°, ist ziemlich hygroskopisch, löst sich in Wasser und heissem Alkohol leicht, in kaltem und absolutem Alkohol schwer, in Aether gar nicht, und zeigt die Rotation $\alpha_D = -15{,}8°$; Säuren und Alkalien zerlegen sie wieder.

Das Acetat des Glykose-Amidoguanidins krystallisirt in weissen Nadeln, das saure Sulfat ist ein Syrup, das neutrale Sulfat bildet dünne vierseitige Täfelchen, löst sich leicht in Wasser,

wenig in kaltem, leichter in heissem Alkohol, nicht in Aether, und ist ebenfalls linksdrehend.

Das Nitrat erhält man am leichtesten durch zehn Minuten langes Verschmelzen gleicher Theile Glykose und Amidoguanidin-Nitrat im Paraffinbade bei 130 bis 135°, und Umkrystallisiren aus Alkohol; es bildet feine Nadeln vom Smp. 180°, ist leicht in Wasser, schwer in Alkohol, gar nicht in Aether löslich, und zeigt in wässeriger Lösung $\alpha_D^{20} = -9,4^\circ$.

Acetylirt man das Nitrat durch Kochen mit 2,5 Theilen Essigsäureanhydrid und einem Theil Natriumacetat, so werden unter heftiger Reaction die Hydroxylgruppen des Glykoserestes angegriffen, zugleich aber tritt, unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser, eine Acetylgruppe in den Guanidincomplex ein, und es entsteht ein als Dicyan-Derivat aufzufassender Körper $C_{19}H_{26}N_4O_{10} + H_2O$. Gereinigt krystallisirt er aus Alkohol in kugeligen Aggregaten mikroskopischer Nadeln, aus Benzol in wasserfreien Warzen; er ist neutral, fühlt sich fettig an, löst sich nicht in Ligroin, leicht in Alkohol, Essigsäure, siedendem Benzol und heissem Wasser, schwer in kaltem Wasser, und zeigt Linksdrehung (in vierprocentiger Lösung $-7,85^\circ$). Säuren und Alkalien spalten fünf Acetylgruppen ab, und es verbleibt eine Substanz $C_9H_{16}N_4O_5 + 2H_2O$, die in schönen rhombischen Nadeln krystallisirt, sich in kaltem Wasser leicht, in heissem und in Alkohol sehr leicht, in absolutem Alkohol aber nicht löst, neutral oder schwach basisch reagirt, schwach süss schmeckt, rechtsdrehend ist, und durch heisse Alkalien und Säuren nicht verändert wird (Herzfeld und Wolff, Z. 43, 743; Wolff, B. 27, 971; Z. 44, 437; B. 28, 2615).

Glykose-Alloxan erhielt Schiff aus einer kalten concentrirten Lösung von Glykose und Alloxan, $C_4H_2N_2O_4$, in Eisessig (A. 244, 19).

Glykose-Biuret und Glykose-Urethan beobachtete Schoorl (R. 22, 31), gewann sie aber nicht krystallisirt; sie sind schwächer rechtsdrehend als Traubenzucker.

Glykoso-Anilid, $C_6H_{12}O_5 = N.C_6H_5$, erhielt Schiff (B. 4, 908; A. 140, 123 und 154, 30) durch Erhitzen gleicher Gewichtstheile Glykose und Anilin, und Ausziehen der dunkelgelben Schmelze mit Benzol, als amorphe Masse, die durch verdünnte Säuren, und selbst durch heisses Wasser, wieder in ihre Bestandtheile zersetzt wurde. Löst man 10 g Glykose und 26 g Anilin in 150 ccm siedendem Alkohol von 98 Proc., destillirt 75 ccm Al-

kohol ab, und setzt beim Abkühlen zwei bis drei Theile Aether zu, so bildet sich in reichlicher Menge ein krystallisirtes Anilid (SOROKIN, B. 19, 513 und 20, R. 783; J. pr. II, 37, 391). Aus Alkohol erhält man es in mikroskopischen, oft nur als feine Gallerte auftretenden Nädelchen vom Smp. 147°, die sich wenig in Wasser und kaltem Alkohol, leichter in heissem Alkohol und Methylalkohol, gar nicht aber in Aether lösen. Das Anilid ist linksdrehend, und zwar beträgt in alkoholischer Lösung von 90 Proc., bei $p = 3,2687$ bezw. $4,6965$, und $d_4^{20} = 0,8407$ bezw. $0,8453$, $\alpha_D = -44,15^0$ bezw. $-44,08^0$, und in absolut methylalkoholischer Lösung, bei $p = 3,3255$ bezw. $5,0289$, und $d_4^{20} = 0,8055$ bezw. $0,8065$, $\alpha_D = -49,15^0$ bezw. $-48,32^0$. Die wässerige Lösung wirkt langsam reducirend und trübt sich beim Stehen; Brom giebt Glykose und Tribromanilin, Salpetersäure Anilin, Oxalsäure und Zuckersäure, Salzsäure Lävulinsäure, und Alkali bei höherer Temperatur Milchsäure; Benzoylchlorid wirkt zersetzend, Essigsäure liefert ein unbeständiges Acetylderivat.

Die Formel $CH_2OH.CHOH.\overset{\frown O \frown}{CH.(CHOH)_2.CH}.N\!<^{H}_{C_6H_5}$, die SOROKIN dem Anilide gab, ist nach STRAUSS (B. 27, 1287) nicht zutreffend, die Constitution ist vielmehr, wie schon SCHIFF annahm, $CH_2OH.(CHOH)_4.CH{=}N.C_6H_5$; hiermit stimmt es überein, dass die Substanz, nach Art aller echten Anilidverbindungen, durch Salzsäure in Anilin und Glykose (bezw. Lävulinsäure) zerlegt wird, und dass sie, in Berührung mit Blausäure, diese unter Lösung der Doppelbindung des Stickstoffes anlagert, und dabei sehr glatt in das Nitril der Anilido-Glykosecarbonsäure, $CH_2OH.(CHOH)_4.CH\left(N\!<^{H}_{C_6H_5}\right).CN$, übergeht (s. diese unten). MARCHLEWSKI (J. pr. II, 50, 95) glaubt jedoch, dass man diese Reaction doch auch eben so gut gemäss SOROKIN's Formel erklären könne:

$$CH_2OH.CHOH.\overset{\frown O \frown}{CH.(CHOH)_2.CH}.N\!<^{H}_{C_6H_5} + HCN$$
$$= CH_2OH.CHOH.CHOH.(CHOH)_2.CH\!<^{CN}_{NH.C_6H_5}.$$

Glykoso-Toluid. Aus Glykose und o-Toluidin konnte bisher ein krystallisirtes Product nicht dargestellt werden, mit p-Toluidin erhielt jedoch SOROKIN (J. pr. II, 37, 291), auf die nämliche Weise wie mit Anilin, ein Glykoso-p-Toluid, $C_6H_{12}O_5$

$= N.C_7H_7$. Es krystallisirt mit $^1/_2$ Molecül Krystallwasser in dünnen, bitter schmeckenden Blättchen, die sich bei 80° bräunen und bei 100° schmelzen, löst sich in Alkohol, nicht aber in Aether, wirkt reducirend, und ist linksdrehend: in alkoholischer Lösung von 90 Proc. beträgt, für $p = 6{,}6576$ und $d_4^{20} = 0{,}8513$, $\alpha_D = -38{,}8°$, und in absolut methylalkoholischer Lösung, für $p = 2{,}6131$ bezw. 4,0816 und 7,8786, und für $d_4^{20} = 0{,}8007$ bezw. 0,8061 und 0,8243, $\alpha_D = -38{,}23°$, bezw. $-42{,}55°$ und $-43{,}88°$. Durch Blausäure wird es nach STRAUSS (B. 27, 1284) in das Nitril der Toluido-Glykosecarbonsäure übergeführt (s. unten).

Glykoso-Phenetidid, $C_6H_{12}O_5 = N.C_6H_4.O.C_2H_5$, oder

$$CH_2OH.(CHOH)_3.\overset{\frown O \frown}{CH.CH}.NH.C_6H_4.O.C_2H_5,$$

gewannen CLAUS und RÉE durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Glykose und p-Phenetidin im Wasserbade (Chz. 22, 545); es krystallisirt in glänzenden weissen Nadeln vom Smp. 160°, löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser und Alkohol, wirkt auf Silberlösung reducirend, und besitzt stark toxische Eigenschaften.

Glykose-Oxim, $C_6H_{12}O_5.NOH$. Die Möglichkeit einer Verbindung zwischen Traubenzucker und Hydroxylamin stellte bereits V. MEYER fest (B. 17, 1554), doch isolirte weder er, noch später RISCHBIETH (B. 20, 2673) das entstehende Product. JACOBI zeigte (B. 24, 697), dass dessen Trennung von anderen Salzen, der grossen Löslichkeit halber, nicht gelingt, und dass man deshalb vom freien Hydroxylamin ausgehen muss; dies fand gleichzeitig auch WOHL (B. 24, 993), und gab auf Grund seiner Beobachtungen folgende Darstellungsweise an (B. 26, 730), die in allen ihren Einzelheiten genaue Befolgung erfordert. Man löst 77 g salzsaures Hydroxylamin in 25 ccm heissem Wasser, und lässt hierzu, erst langsam, dann allmählich rascher, eine nicht ganz erkaltete Lösung von 25 g Natrium in 300 ccm absoluten Alkohol fliessen, derartig, dass die Mischung heiss bleibt, ohne zu sieden; nach dem Erkalten saugt man vom Chlornatrium ab, wäscht mit 300 ccm absolutem Alkohol aus, rührt in das fast zum Sieden erhitzte Filtrat 180 g reine Glykose ein, lässt die Lösung in einem bedeckten Glase langsam bei 35 bis 40° erkalten, und reibt dann mit einem Glasstabe, oder trägt wo möglich einige Krystalle ein; nach wenigen Tagen erhält man eine Krystallisation von etwa 100 g, und das Filtrat giebt bei weiterem Verdunsten noch etwa 46 g.

Eine fast quantitative Ausbeute erzielt man nach NEUBERG und WOHLGEMUTH (H. 35, 33), wenn man Hydroxylamin im Ueberschusse auf Glykose wirken lässt; bei Anwendung einer durch Schütteln mit Bleioxyd völlig chlorfrei gemachten Hydroxylaminlösung erhält man sogleich ein analysenreines Product, und kann bis 500 g Traubenzucker (die 520 g Oxim liefern) auf einmal in Arbeit nehmen.

Der Theorie von HANTZSCH und WERNER (B. 23, 11) entsprechend, scheint das Oxim, wie WOHL fand, in zwei stereoisomeren Formen aufzutreten, als Synaldoxim und Antialdoxim. Das letztere ist noch nicht näher untersucht, giebt jedoch beständige Acetylverbindungen (z. B. ein Hexacetat vom Smp. 109°), die durch Alkalien verseift werden. Das Synaldoxim krystallisirt nach JACOBI, sowie nach WOHL, in feinen, oft nur mikroskopischen Nadeln vom Smp. 137,5°, die ausserordentlich leicht in Wasser, etwas in heissem Methylalkohol von 80 Proc., sehr wenig in Alkohol, gar nicht in Aether löslich sind; es schmeckt schwach süss, reducirt kalte ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung, sowie heisse FEHLING'sche Lösung, und zeigt für $c = 9,37$ nach 18 Stunden die Drehung $\alpha_D^{20} = -2,2^\circ$, anfangs aber eine etwa 2,5 mal grössere. Bei der Reduction mit Natriumamalgam entsteht nach MAQUENNE und ROUX (C. r. 132, 980) Glykamin (s. oben). Alkali wirkt in der Kälte, sowie beim Erhitzen verdünnter Lösungen nicht ein, verdampft man aber einige Körnchen Substanz mit concentrirter Natronlauge bis fast zur Trockne, so erfolgt heftiges Aufschäumen, und es wird zunächst Wasser abgespalten (WOHL, a. a. O.), wodurch jedenfalls $CH_2OH.(CHOH)_4.CN$, d. i. das Nitril der d-Glykonsäure, entsteht, das dann weiterhin ein Molecül Blausäure verliert (die in der wässerigen Lösung leicht nachweisbar ist), und dadurch nach der Gleichung

$$CH_2OH.(CHOH)_3.CH{<}^{OH}_{CN} = CNH + CH_2OH.(CHOH)_3.COH$$

in eine Pentose übergeht, nämlich in d-Arabinose (s. diese). Leichter als am Glykosoxim selbst, lässt sich diese Reaction an dessen Acetylproducten verfolgen. Beim Acetyliren mit Essigsäureanhydrid und einem Körnchen Chlorzink, oder besser beim vorsichtigen Erwärmen von 25 g Oxim mit 25 g entwässertem Natriumacetat und 100 ccm Essigsäureanhydrid bis zur beginnenden Umsetzung, entsteht unter heftiger Reaction (die aber nöthig ist) unmittelbar das Pentacetat des d-Glykonsäurenitriles,

$C_5H_6(C_2H_3O)_5O_5.CN$; kocht man dieses mit verdünnter Schwefelsäure, so wird Blausäure abgespalten, und dasselbe erfolgt, schon in der Kälte, wenn man die Substanz mit verdünnter Kalilauge oder Sodalösung, oder endlich (am besten) mit einer Lösung von Silberoxyd im Ammoniak behandelt. Erhitzt man dann zwecks Entfernung restlicher Acetylgruppen den Syrup mit Salzsäure, und fällt das Chlor durch Silberoxyd, so befindet sich in der Lösung d-Arabinose, die aber allerdings auf diesem Wege nicht leicht isolirbar ist; doch kommt der Reaction grosse theoretische Wichtigkeit zu, weil sie zuerst die Möglichkeit zeigte, unter Umkehrung der KILIANI'schen Synthese mittelst Blausäure, von einer gegebenen Zuckerart zu der um ein Atom Kohlenstoff ärmeren systematisch herabzusteigen (WOHL, B. 26, 730).

Blausäure wirkt auf das Glykosoxim nicht ein (STRAUSS, B. 27, 1284).

Aethylcarbylamin-Verbindung. Aehnlich wie mit Blausäure reagirt Traubenzucker bei erhöhter Temperatur (100°) auch mit Aethylcarbylamin; die entstehende Verbindung ist jedoch bisher nicht näher untersucht (MAQUENNE, Bl. III, 43, 530).

Glykose-Aldazin, $\begin{array}{l} N = CH.(CHOH)_4.CH_2OH \\ | \\ N = CH\ (CHOH)_4.CH_2OH \end{array}$, stellte DAVIDIS durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Glykose in absolut methylalkoholischer Lösung ganz ebenso dar wie die analoge Arabinose-Verbindung; sie gleicht dieser in jeder Hinsicht, sintert bei 80°, und schmilzt bei 100° (B. 29, 2308).

Glykose-Phenyl-Hydrazon. Diese von FISCHER (B. 20, 821; 37, 408) entdeckte Verbindung entsteht durch Einwirkung freien Phenylhydrazines (1 Vol. Phenylhydrazin, 1 Vol. Essigsäure von 50 Proc., 3 Vol. Wasser), oder einer Mischung von krystallisirtem Natriumacetat und salzsaurem Phenylhydrazin, auf Traubenzucker, nach der Gleichung

$$C_6H_{12}O_6 + C_6H_5.N_2H_3 = H_2O + C_{12}H_{18}N_2O_5,$$

d. i.

$$CH_2OH.(CHOH)_4.CH = N_2H.C_6H_5.$$

Eine Lösung von zwei Theilen Glykose und einem Theile Wasser, der man zwei Theile Phenylhydrazin zufügt, erstarrt schon in der Kälte nach einem bis zwei Tagen krystallinisch, indem langsame, aber völlige Verbindung eintritt; man reinigt die Substanz durch wiederholtes Waschen mit Aether, Lösen in wenig heissem Alko-

hol, und vorsichtiges Fällen mit Aether. Sie bildet farblose, feine, matte Nädelchen oder mikroskopische Tafeln vom Smp. 144 bis 146°, ist linksdrehend (FISCHER und TAFEL, B. 20, 2566) und zeigt 25 Minuten bezw. 36 Stunden nach dem Auflösen $\alpha_D = -66{,}57^0$ bezw. -52^0 (SIMON und BÉNARD, C. r. 132, 564), schmeckt sehr bitter, und löst sich sehr leicht in Wasser und heissem Alkohol, leicht in kalter concentrirter Salzsäure, fast gar nicht aber in Aether, Benzol und Chloroform; Zinkstaub und Essigsäure reduciren sie beim Erwärmen zu Anilin und Isoglykosamin (s. dieses), überschüssiges Phenylhydrazin führt sie schon bei kurzem Erhitzen im Wasserbade in Glykose-Phenyl-Osazon über (s. unten). Blausäure wirkt nach STRAUSS (B. 27, 1284) nicht ein.

Nach SKRAUP (M. 10, 406) giebt es ausser dieser Modification des Phenylhydrazones noch eine zweite, die sogar häufiger, ja nach SIMON und BÉNARD (C. r. 132, 564) oft ausschliesslich, jedoch stets nur unter gewissen, bisher nicht genügend erkannten Bedingungen entsteht, und entweder einer anderen Modification des Traubenzuckers selbst angehört, oder nach HANTZSCH (B. 24, 3411 und 26, 9) und FISCHER (B. 27, 794) durch Stereoisomerie zu erklären ist, wie dies auch LOBRY DE BRUYN (B. 28, 3084) vermittelst der Formel

$$\begin{array}{c} \qquad\qquad\qquad\qquad N_2H.C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad / \quad \backslash \\ CH_2OH.(CHOH)_3.CH.CHOH \end{array}$$

andeutet; vorwiegend z. B. erhält man sie, wenn man reines Glykoseanhydrid $1^1/_2$ Stunden mit der äquivalenten Menge Phenylhydrazin erwärmt. Sie krystallisirt in langen weichen Nadeln vom Smp. 115 bis 116°, ist in reinem Zustande völlig lichtbeständig, löst sich leicht in Wasser, nicht in Aether, wenig in kaltem, leicht aber (und zwar erheblich leichter als die erste Modification) in heissem Alkohol, und nach TANRET (Bl. III, 27, 392) bei 15° in 30 Theilen trockenem, und in 8 bis 10 Theilen wassergesättigtem Essigester; aus der concentrirten alkoholischen Lösung fällt sie jedoch zunächst immer amorph aus. Aus der Lösung in kaltem Wasser kann sie durch Zusatz von Magnesiumsulfat abgeschieden werden (TANRET). Mit überschüssigem Phenylhydrazin liefert sie das nämliche Osazon wie die erste Modification. Sie in diese durch längeres Stehenlassen, Kochen, oder Abdampfen ihrer wässerigen Lösung überzuführen, gelingt nicht (JACOBI, A. 272, 197; N. Z. 29, 274). Das Hydrazon vom Smp. 115 bis 116° zeigt in zehnprocentiger wässeriger Lösung, 10 Mi-

nuten nach dem Lösen, $\alpha_D^{20} = -15,3^0$, und nach 12 bis 15 Stunden constant $\alpha_D^{20} = -46,9^0$. In frisch bereiteter Glykoselösung wird dieser Werth bei 20° C. schon nach 2 Stunden erreicht, und nach $2^1/_2$ Stunden beginnt sich schon Osazon auszuscheiden, d. h. die Reaction findet fast sofort quantitativ statt; verwendet man aber 24 Stunden gestandene Glykoselösung, so tritt die constante Drehung bei 20° C. erst nach 6 Stunden ein, obwohl die Birotation des Traubenzuckers selbst hier keine Verzögerung bedingen kann (Jacobi, a. a. O.). Nach Simon und Bénard (C. r. 132, 564) zeigt die Skraup'sche Form des Hydrazones, 10 Minuten, 15 Minuten, und 24 Stunden nach dem Auflösen, $\alpha_D = -15,3$, $-46,9$, und $-52,9^0$, es wird also hier unter allmählicher Zunahme der nämliche Endbetrag der Drehung erreicht wie bei der Fischer-schen Form unter allmählicher Abnahme, und zwar geschieht dies in beiden Fällen binnen genau derselben Zeit.

Glykose-Bromphenyl-Hydrazon, $C_6H_{12}O_5 = N.NH.(C_6H_4Br)$, schmilzt nach Naumann bei 147°, und zeigt in zweiprocentiger wässeriger Lösung $\alpha_D^{20} = -44,27^0$.

Glykose-Methylphenyl-Hydrazon, $C_{13}H_{20}O_5N_2$, gewann Neuberg (B. 35, 965), indem er die Lösungen der Componenten in Wasser bezw. Alkohol allmählich concentrirte, den Syrup mit etwas absolutem Alkohol anrührte, und die weisse Masse aus Alkohol von 98 Proc. umkrystallisirte; es bildet weisse, langgestreckte Tafeln vom Smp. 130°, und geht beim Kochen der Lösung mit mehr Hydrazin nicht in das entsprechende Osazon über.

Glykose-α-Amylphenyl-Hydrazon erhielten Lobry de Bruyn und van Ekenstein (R. 15, 226; Z. 46, 672 und 873), sowie Ruff und Ollendorff (B. 32, 3234) ganz ebenso wie die analoge Arabinose-Verbindung; sie scheidet sich allmählich in hellbraunen Nadeln vom Smp. 128° ab, löst sich wenig in Wasser und absolutem Alkohol (100 ccm, bei 16° gesättigt, enthalten 1,2 g), leicht in absolutem Methylalkohol, und zeigt in dieser Lösung $\alpha_D = -6,4^0$.

Glykose-α-Allylphenyl-Hydrazon bildet hellgelbe Nadeln vom Smp. 155°, gleicht im Uebrigen dem vorstehenden, und zeigt in absolut methylalkoholischer Lösung $\alpha_D = -5,3^0$ (a. a. O.).

Glykose-α-Benzylphenyl-Hydrazon bildet hellgelbe Nadeln vom Smp. 165°, löst sich wenig in Wasser, etwas in absolutem Alkohol und Methylalkohol (100 ccm, bei 16° gesättigt,

enthalten 0,1 bezw. 0,5 g), und zeigt in letzterer Lösung $\alpha_D = -33^0$, in Eisessig gelöst $\alpha_D = -20{,}2$ (a. a. O.).

Glykose-Diphenyl-Hydrazon, $C_6H_{12}O_5 = N.N(C_6H_5)_2$. Löst man einen Theil Traubenzucker in möglichst wenig Wasser, fügt eine alkoholische Lösung von 15 Theilen Diphenylhydrazin und so viel Wasser oder Alkohol hinzu, dass eine klare Mischung entsteht, so bildet sich glatt, aber langsam (in zwei bis drei Tagen) schon bei Zimmertemperatur, rascher (in zwei Stunden) beim rückfliessenden Kochen im Wasserbade, das Diphenylhydrazon. Man verdunstet die Hauptmenge des Alkohols, fällt mit Aether, und krystallisirt aus heissem Wasser um; die Substanz bildet meist farblose, kleine, schiefe Prismen vom Smp. 161°, kann aber auch in prachtvollen, seidenglänzenden Krystallen gewonnen werden (Hilger und Rothenfusser, B. 35, 1844), ist in Wasser und heissem Alkohol leicht löslich, in Aether, Chloroform, und Benzol unlöslich, wirkt beim Kochen stark reducirend, und ist für die d-Glykose sehr charakteristisch, um so mehr, als sie sich aus ihrer alkoholischen Lösung durch vorsichtigen Aetherzusatz leicht fällen lässt (Stahel, A. 258, 242).

Glykose-β-Naphtyl-Hydrazon krystallisirt in braunen Nadeln vom Smp. 95°, löst sich etwas in Wasser und 96 procentigem Alkohol (100 ccm, bei 16° gesättigt, enthalten 0,25 bezw. 5 g), leicht in absolutem Methylalkohol, und zeigt in letzterer Lösung $\alpha_D = +40{,}2^0$, während in Eisessig-Lösung keine Drehung wahrnehmbar ist (Lobry de Bruyn und van Ekenstein, a. a. O.).

Nach Hilger und Rothenfusser (B. 35, 1842) haben, wie in anderen analogen Fällen (s. oben), so auch im vorliegenden, die genannten Autoren kein reines Product erzielt; man erhält ein solches, indem man Lösungen von 1 g Glykoseanhydrid in 1 ccm Wasser und 1 g des Hydrazines in 20 ccm 96procentigem Alkohol mischt, und die Flüssigkeit einige Zeit, unter öfterem Umschütteln, in einem verschlossenen Gefässe stehen lässt. Es bildet gelbliche, in feuchtem Zustande lichtempfindliche und zersetzliche Warzen vom Smp. 178 bis 179°, die sich etwas in 96procentigem Alkohol lösen (in 100 ccm 0,896 g), leicht in heissem Alkohol, und gar nicht in Aether.

Lobry de Bruyn und van Ekenstein (B. 35, 3084) glauben auch hier an Isomerie; nach Hilger's Vorschrift gewannen sie eine Substanz vom Smp. 178°, die $\alpha_D = +11^0$ zeigte, nach ihrer eigenen aber ein (offenbar nicht einheitliches) leichter lösliches Product, das bald bei 125, bald bei 159° schmolz, und $\alpha_D =$ etwa

$+40^0$ bezw. $+22^0$ zeigte. HILGER's weiteren Versuchen zufolge ist indessen Isomerie ganz ausgeschlossen, und das reine Hydrazon vom Smp. 179° scheidet sich auch aus saurer Lösung ab (B. 36, 3198).

Glykose-Nitrobenzoyl-Hydrazon, $C_{13}H_{17}N_3O_8$, fällt bei einstündigem Kochen gleicher Theile Glykose und Nitrobenzoyl-Hydrazin mit Alkohol von 96 Proc. krystallinisch aus; es bildet weisse Nadeln, löst sich wenig in kaltem Wasser und Alkohol leichter in Methylalkohol, und ziemlich leicht in heissem Wasser, wobei, unter Uebergang der anfänglichen Linksdrehung in Rechtsdrehung, theilweiser Zerfall erfolgt; beim Kochen mit Wasser und Benzaldehyd findet dieser rasch und vollständig statt (HERZFELD, Z. 45, 116).

Glykose-p-Hydrazonobiphenyl, $C_6H_{12}O_5:N-NH.C_6H_4.C_6H_5$, wird nach MÜLLER (B. 27, 3105) ebenso dargestellt, wie die analoge Arabinose-Verbindung; es krystallisirt nur schwierig in sehr feinen gelblichen Krystallen, die bei 143 bis 144° unter Gasentwickelung schmelzen, und in kaltem Wasser, Aether und Ligroin schwer, in heissem Wasser und Alkohol leichter löslich sind. Kocht man die Lösung mit überschüssigem p-Hydrazinobiphenyl, so scheidet sich ein noch nicht näher untersuchtes Osazon ab.

Glykose-Benzolsulfon-Hydrazon entsteht nach WOLFF (B. 28, 160; Z. 45, 117) gemäss der Gleichung $(C_6H_5.SO_2)NH.NH_2 + C_6H_{12}O_6 = H_2O + C_6H_5.SO_2.NH.N = C_6H_{12}O_5$, wenn man äquivalente Mengen der fein gepulverten Componenten in einem Kolben mit so viel absolutem Alkohol erhitzt, dass sich alles klar löst, fünf bis sechs Stunden rückfliessend kocht, im Wasserbade bis fast zur Trockne bringt, und den abgeschiedenen Brei feiner Nadeln aus Alkohol umkrystallisirt. Es bildet Krusten kleiner weisser rhombischer Nadeln vom Smp. 154 bis 155°, kann aus kaltem Wasser, in dem es wenig löslich ist, umkrystallisirt werden, zeigt Linksdrehung, und löst sich in heissem Alkohol ziemlich leicht, in kaltem schwieriger, und in Aether gar nicht; Wasser von mehr als 70° spaltet es bereits.

Glykose-Benzhydrazon bildet sich gemäss der Gleichung

$$C_6H_{12}O_6 + C_6H_5.CO.NH.NH_2 = H_2O + C_{13}H_{18}N_2O_6$$

ebenso wie das Benzolsulfon-Hydrazon (WOLFF, a. a. O.), dem es auch bezüglich der Löslichkeitsverhältnisse gleicht. Es krystallisirt in weissen Nadeln vom Smp. 171 bis 172° nach WOLFF,

186 bis 187° nach LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN (R. 14, 209), 195 bis 196° nach DAVIDIS (B. 29, 2310), ist linksdrehend, und zerfällt beim Kochen mit Wasser glatt in Glykose und Benzhydrazid. Löst man es z. B. in heissem Wasser, setzt die äquivalente Menge Benzaldehyd zu, kocht fünf Minuten unter stetigem Rühren, saugt nach dem Erkalten das Benzal-Benzhydrazon ab, bringt das Filtrat zur Trockne, nimmt mit wenig kaltem Wasser auf, dampft ein, zieht mit Alkohol aus, und fällt mit Aether, so erhält man (nöthigenfalls nach Wiederholung dieser Operation) den Traubenzucker in völlig reiner Form; da die Benzhydrazid-Verbindung auch aus verunreinigten Lösungen ausfällt, so ist sie zur Reinigung des Traubenzuckers und zu seiner Abscheidung (z. B. neben Fruktose) sehr geeignet.

Glykose-p-Sulfosäure-Phenyl-Hydrazon kann, entgegen einer älteren Angabe, aus Glykose und Phenylhydrazin-p-Sulfosäure nicht gewonnen werden (BILTZ, MAUÉ und SIEDEN, B. 35, 2007).

Glykose-Phenyl-Osazon. Diese von FISCHER (B. 17, 579) entdeckte Verbindung entsteht durch Einwirkung von überschüssigem Phenylhydrazin, oder von krystallisirtem Natriumacetat (drei Theilen) und salzsaurem Phenylhydrazin (zwei Theilen), auf eine Lösung von Glykose (einem Theile) in Wasser (20 Theilen); erhitzt man im Wasserbade, so fallen schon nach 10 bis 15 Minuten feine gelbe Nadeln aus, deren Menge rasch wächst, und nach $1^1/_2$ Stunden 85 bis 90 Proc. des Traubenzuckergewichtes beträgt. Eine quantitative Fällung findet jedoch nach STRACHE (M. 12, 524) auch durch stark überschüssiges freies Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung nicht statt, vielmehr bleiben nach zweistündigem rückfliessendem Kochen noch 35,5 Proc., und nach $2^1/_2$stündigem Erhitzen in der Druckflasche auf 125° noch 15 Proc. der Base unverbraucht zurück. Die Einwirkung des Phenylhydrazines auf die Glykose scheint zunächst in einer Oxydation der, der Aldehydgruppe benachbarten CHOH-Gruppe zu CO zu bestehen, wodurch die Verbindungsfähigkeit mit Hydrazinen, Diaminen, u. s. f., bewirkt wird (FISCHER, B. 22, 87; 23, 2118); die Reaction selbst verläuft nach der Gleichung

$$C_6H_{12}O_6 + 2\,C_6H_5.N_2H_3 =$$
$$CH_2OH.(CHOH)_3.C{=}(N_2H.C_6H_5).CH(N_2H.C_6H_5) + 2\,H_2O + 2\,H,$$

und der frei werdende Wasserstoff reducirt einen Theil des Phenylhydrazines zu Ammoniak und Anilin (FISCHER, A. 239, 248);

vielleicht aber wirkt auch das Phenylhydrazin in saurer Lösung (wie auch in manchen anderen Fällen) unmittelbar als Oxydationsmittel, indem es, gemäss der Gleichung $C_6H_5 . NH . NH_2 + H_2O = C_6H_5 . NH_2 + NH_3 + O$, unter Aufnahme von Wasserstoff in Ammoniak und Anilin zerfällt. Bereits oben wurde erwähnt, dass Glykose-Phenylhydrazon beim Kochen mit überschüssigem Phenylhydrazin ebenfalls in das Glykose-Phenylosazon übergeht:

$$C_{12}H_{18}N_2O_5 + N_2H_3 . C_6H_5 = C_{18}H_{22}N_4O_4 + H_2O + H_2$$

(FISCHER, B. 20, 821; Z. 37, 408). Glykose-Phenylosazon entsteht nach FISCHER und HIRSCHBERGER (B. 22, 374) auch aus der, dem Traubenzucker stereoisomeren Mannose (s. diese), und ebenso nach FISCHER (B. 19, 1920) aus Fruktose (Lävulose); zu seiner Darstellung kann man daher eine Lösung von 100 g Rohrzucker in einem Liter Wasser durch einstündiges Erwärmen mit 10 g concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade invertiren, und das Osazon unmittelbar durch weiteres $1^1/_2$stündiges Kochen mit 100 g salzsaurem Phenylhydrazin und 170 g Natriumacetat ausfällen. Die Osazonbildung erfolgt auch in stark verunreinigter und sehr verdünnter Lösung, so z. B. entsteht beim halbstündigen Erwärmen von 0,1 g Glykose mit 50 ccm Wasser, 1 g Phenylhydrazin-Chlorhydrat, und 2 g Natriumacetat auf dem Wasserbade noch eine intensiv gelbe Lösung, und beim Abkühlen ein gelber krystallinischer Niederschlag; die höchst empfindliche Reaction ist aber nicht für Glykose charakteristisch, da auch andere Zuckerarten das nämliche Osazon liefern (FISCHER, B. 17, 579).

Das reine Osazon krystallisirt in kugeligen Aggregaten oder Büscheln radial gruppirter, feiner, spiessiger, gelber Nadeln, deren Schmelzpunkt nur bei möglichst raschem und stets gleichmässigem Erhitzen im Capillarrohre constant gefunden wird (FISCHER, B. 20, 827; 21, 987; TOLLENS, Z. 39, 917); er liegt, wenn die Temperatur binnen drei Minuten von 20 bis 195° ansteigt, nach FISCHER bei 205°, nach TIEMANN und KEES (B. 18, 1660) bei 206°, nach TOLLENS (a. a. O.) bei 208°, nach FISCHER und HIRSCHBERGER (B. 21, 1805) bei 210°, und beim Schmelzen entsteht unter Zersetzung eine dunkelrothe Flüssigkeit. Das unreine Osazon ist in heissem Wasser ziemlich löslich (DÜLL, Chz. 17, 68), das reine aber in Wasser fast unlöslich (FISCHER, a. a. O.); ziemlich leicht löslich ist es in heissem Alkohol

von 60 Proc. (FISCHER, B. 20, 821), sowie in siedendem Aceton (TIEMANN, B. 19, 50), wenig löslich in absolutem Alkohol (in 150 Theilen, nach FISCHER und TAFEL, B. 20, 3384, in 200 Theilen nach SKRAUP und KÖNIG, M. 22, 1011), unlöslich in kaltem, wässerigem Alkali (WILL, B. 24, 402), sowie in einer Mischung von einem Theile kaltem Wasser und einem Theile Aceton (GRIMBERT, J. ph. VI, 17, 225). Nach LAVES (A. ph. 231, 366) nehmen 100 ccm Wasser von 100° bezw. 20° C., 0,01 bezw. 0,0042 g Osazon auf, 100 ccm schwach saurer zehnprocentiger Alkohol 0,0075 g, und 100 ccm Essigsäure von 2, 3, 4, 5 Proc. je 0,007, 0,0145, 0,022, 0,031 g, alles bei 20° C. Gut löslich ist es in siedendem Anisol, aus dem es sich daher auch leicht und bequem umkrystallisiren lässt (HUGOUNENQ, J. ph. VI, 4, 417). Die absolut alkoholische Lösung, bei Auerlicht polarisirt, zeigt nach OST (B. 28, 1503) für $c =$ 0,2 $\alpha_D = -50°$; für 0,1 g, in 12 ccm Eisessig gelöst, und nach dem Erkalten sofort im 100 mm-Rohre beobachtet, ergiebt sich bei Natriumlicht $-0{,}85°$, bei Auerlicht $-0{,}65°$ (FISCHER und TAFEL, B. 20, 2566; FISCHER, B. 27, 2488); für 0,2 g, in 4 ccm reinstem Pyridin nebst 6 ccm absolutem Alkohol gelöst, fand NEUBERG, im 100 mm-Rohre bei Natriumlicht, die Drehung $-1°\,30'$ (B. 32, 3384).

Wie Pyridin, so zeigen auch andere cyklische Amine, z. B. Pyrrol, Piperidin, Chinolin, ferner aber auch Ammoniak, substituirte Ammoniake, Harnstoff, Nitrile, Amide, Amidosäuren, Azobenzol, u. s. f., ein erhebliches Lösungsvermögen für Glykosazon, und erschweren hierdurch seine Abscheidung und Erkennung (NEUBERG, H. 29, 274; BÖTTINGER, A. 259, 125).

In heissem Wasser suspendirt, wirkt das Glykosazon stark reducirend (FISCHER, B. 17, 579); mit Eisenchlorid giebt es nicht, wie die einfacheren Osazone, das charakteristische, in Aether lösliche, rothe Oxydationsproduct (PECHMANN, B. 21, 2753); Alkalien verändern es nicht, Natronlauge spaltet beim Kochen kein Glyoxal-Osazon ab (LINTNER, Chz. 20, 763), die Reduction mit Zinkstaub und Eisessig ergiebt nach FISCHER (B. 19, 1920) Isoglykosamin (s. bei d-Fruktose), und nach ZINCKE (B. 17, 3031) soll dieses auch bei der Einwirkung concentrirter Zinnchlorürlösung entstehen, was jedoch FISCHER, der grossen Empfindlichkeit der Base wegen, bezweifelt. Ueberschüssige concentrirte Schwefel- oder Salzsäure bräunen und zersetzen das Glykosazon. Blausäure wirkt nach STRAUSS (B. 27, 1284) nicht ein.

Sehr bemerkenswerth ist die Spaltung des Glykosazones durch starke Salzsäure, die nach der Gleichung $C_{18}H_{22}N_4O_4 + 2H_2O = 2N_2H_3.C_6H_5 + C_6H_{10}O_6$ verläuft, und neben Phenylhydrazin ein Oxydationsproduct der Glykose, das Glykoson, $C_6H_{10}O_6$, liefert (FISCHER, B. 21, 2631; 22, 87; 23, 2121), das, wie bereits oben erwähnt, auch aus alkoholischer (nicht wässeriger) Chinon-haltiger Traubenzucker-Lösung im Sonnenlichte entsteht (CIAMICIAN und SILBER, B. 34, 1534), und aus den Osonen der Maltose und des Milchzuckers durch Hefen-Maltase bezw. Emulsin abgespalten wird (FISCHER und ARMSTRONG, B. 35, 3141). Zur Darstellung dieses Körpers hat man folgende Methode auf das Genaueste einzuhalten: Man trägt 10 g fein gepulvertes Osazon bei gewöhnlicher Temperatur und unter stetem Schütteln in 100 g starke Salzsäure vom specifischen Gewichte 1,19 ein, erwärmt rasch auf 40°, wobei eine klare, dunkelrothe Lösung des zersetzlichen Chlorhydrates entsteht, erhält eine Minute bei 40°, kühlt rasch auf 25°, und dann mittelst einer Kältemischung weiter ab, bis sich eine Probe in viel Wasser fast völlig löst, filtrirt nach 15 Minuten die nunmehr dunkelbraune Lösung vom ausgeschiedenen Phenylhydrazin über Glaswolle mittelst der Saugpumpe ab, wäscht den Rückstand mit etwas starker Salzsäure nach, neutralisirt das mit einem Liter Wasser verdünnte Filtrat bei gewöhnlicher Temperatur genau mit angeschlämmtem Bleiweiss, filtrirt sofort mittelst der Saugpumpe, und bestimmt durch Fällen einer Probe mit Phenylhydrazin den Glykosongehalt der gelbrothen Lösung; nun kühlt man diese auf 0° ab, setzt unter stetem Umrühren Barytwasser zu, bis Gelbfärbung und andauernde, auch nach 15 Minuten noch beharrende Alkalität vorhanden ist, filtrirt die ausfallende Bleiverbindung des Glykosons ab, wäscht sie auf dem Saugfilter sorgfältig aus, schüttelt sie noch feucht mit 60 ccm Wasser, und sodann mit 2 bis 3 g concentrirter Schwefelsäure und etwas Wasser, beseitigt einen etwa vorhandenen Chlorgehalt der stark sauren Lösung mittelst Silbercarbonat, neutralisirt mit kohlensaurem Baryum, entfärbt mit reiner Knochenkohle, dickt das Filtrat auf sein halbes Volumen ein, filtrirt von einem Reste Baryumcarbonat ab, concentrirt im Vacuum auf dem Wasserbade bei möglichst niedriger Temperatur, nimmt mit absolutem Alkohol auf, und concentrirt nochmals auf dieselbe Weise. Man erhält so das Glykoson als farblosen, in der Kälte amorph erstarrenden Syrup, der sich leicht in siedendem absolutem Alkohol, nicht aber in Aether löst, schwache

Linksdrehung zeigt, beim Kochen reducirend wirkt, und nicht gährungsfähig ist; Alkalien bräunen das Glykoson auch in kalter und sehr verdünnter Lösung, Kalkwasser giebt glykonsaures Calcium (?), Brom eine stark reducirende Substanz, die sich mit Phenylhydrazin verbindet (MORRELL und CROFTS, Chz. 23, 392); mit Blausäure entsteht bei ein- bis zweitägigem Erwärmen in stark concentrirter wässeriger Lösung bei 50° ein schön krystallisirtes Additionsproduct; beim mehrstündigen Erhitzen der wässerigen Lösung auf 140° wird viel Furol entwickelt, beim Kochen mit Salzsäure entsteht viel Humussubstanz, Kohlensäure, etwas (3 bis 4 Proc.) Furol (TOLLENS und KRÜGER, Z. ang. 1896, 45), und etwas Lävulinsäure, und die Reduction durch einstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade mit 10 Theilen Zinkstaub, 50 Theilen Wasser und 3 Theilen concentrirter Essigsäure, führt zu d-Fruktose (Lävulose). Als Constitution des Glykosons hat man daher nach FISCHER $CH_2OH.(CHOH)_3.CO.COH$ anzusehen, d. h. das Glykoson ist ein Aldehyd der d-Fruktose, und seine Darstellung zeigt einen Weg zur Ueberführung der d-Glykose in d-Fruktose, und wohl aller Aldosen in die isomeren Ketosen an; nach TOLLENS ist jedoch auch die Constitution $CH_2OH.(CHOH)_3.C{<}^{O}_{O}{>}CH$ nicht ausgeschlossen, die die Reduction zu d-Fruktose gleichfalls gut erklärt. Das Glykoson wird selbst in sehr unreiner Lösung durch viertelstündiges Erwärmen mit Phenylhydrazin in Glykosazon übergeführt; reines Glykoson liefert dieses schon in der Kälte langsam, bei 60° aber sofort. Das Glykoson-Phenylhydrazon konnte, seiner grossen Löslichkeit, und des leichten Ueberganges in Osazon wegen, bisher nicht isolirt werden, dagegen kennt man das Diphenyl-Hydrazon, sowie das Methyl-Phenyl-Hydrazon, $C_6H_{10}O_5=N.N{<}^{CH_3}_{C_6H_5}$; dieses scheidet sich aus einer kalten Lösung von einem Theile Glykoson in zehn Theilen absoluten Alkohols, auf Zusatz von einem Theile Methylphenylhydrazin, nach einigen Stunden aus, bildet weisse Krystalle vom Smp. 171°, löst sich in heissem Wasser und Alkohol, nicht aber in Aether, und wird durch starke Säuren zerlegt. Erwärmen mit einem Ueberschusse der Hydrazinbase lässt daraus Fruktose-Methylphenyl-Osazon entstehen (siehe unten). Da das Glykoson die Gruppe COH—CO— enthält, ver-

bindet es sich auch leicht mit Diaminen zu Glykosederivaten (s. unten).

Unter dem Namen Glykoson beschrieben MORRELL und CROFTS (Pr. S. 18, 55; S. 77, 1219) auch einen, durch Oxydation von Glykose mit Hydroperoxyd und Eisensalzen oder mit Kaliumpersulfat und Eisensalzen gewonnenen Körper; er soll eine weisse, amorphe Substanz der Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$ sein, schwache Rechtsdrehung zeigen, mit Brom d-Erythronsäure, und mit Phenylhydrazin Glykose-Phenyl-Osazon ergeben.

Glykose-p-Bromphenyl-Osazon, $C_{18}H_{20}Br_2O_4N_4$, gleicht nach NEUBERG völlig dem Phenylosazon, krystallisirt in gelben Nadeln vom Smp. 222° und zeigt, unter denselben Verhältnissen wie das Phenylosazon in Pyridin-Alkohol gelöst, die Drehung —0° 31′ (B. 32, 3384).

Glykose-Nitrophenyl-Osazon, $C_6H_{10}O_4(N_2H . C_6H_4 . NO_2)_2$, erhielt HYDE (B. 32, 1815) durch Erwärmen einer eisessigsauren Lösung von Glykose und p-Nitrophenyl-Hydrazin, Lösen des gereinigten und getrockneten Niederschlages in Pyridin, und Fällen mit Aether; es bildet rothe Nadeln, die, rasch erhitzt, bei 257° schmelzen, ist in fast allen gewöhnlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich, löst sich aber mit tief indigoblauer Farbe in warmer Natronlauge, besonders auf Zusatz von etwas Alkohol.

Glykose-Phenyl-Osazoncarbonsäure, $C_{20}H_{22}N_4O_8$, entsteht bei zweistündigem Erhitzen von 2 Theilen Glykose, 20 Theilen Wasser, 3 Theilen Natriumacetat, und 2 Theilen salzsaurer m-Hydrazinobenzoësäure im Wasserbade; aus heisser Natriumacetatlösung erhält man sie in farblosen Krystallen vom Smp. 206°, die sich wenig in Wasser, Alkohol und Aether, leicht aber in verdünnten Alkalien, heissem Eisessig und heisser Ammonium-Acetatlösung lösen. Starke Natronlauge fällt ein in gelben Nadeln krystallisirendes Natriumsalz, dessen wässerige Lösung Wolle und Seide schön gelb färbt (RODER, A. 236, 164).

Glykose-Methylphenyl-Osazon kann, wie schon FISCHER (B. 22, 87) wahrnahm, nicht direct aus Traubenzucker erhalten werden, sondern nur aus Glykoson oder d-Fruktose, deren Derivat es nach NEUBERG ist (B. 35, 961); es ist daher richtiger, es als Fruktose-Methylphenyl-Osazon zu bezeichnen (s. bei d-Fruktose).

Glykose-o-Tolyl-Osazon und Glykose-p-Tolyl-Osazon, $C_{20}H_{24}N_4O_4$, entstehen aus Traubenzucker und o- bezw. p-Tolyl-Hydrazin, sind krystallinisch, schmelzen bei 201° bezw.

193°, und gleichen im Uebrigen vollständig dem Phenylosazon (RASCHEN, A. 239, 223).

Glykose-Benzosazon. Die unter diesem Namen von DAVIDIS (B. 29, 2310) beschriebene Verbindung wurde von PINKUS (B. 31, 31) als ein Gemisch der Benzoyl-Osazone des Glyoxales und Methylglyoxales erkannt; mit Phenylhydrazin ergiebt letzteres das Methylglyoxal-Osazon, $C_{15}H_{16}N_4$, von PECHMANN (B. 20, 2543), das auch aus Glykose und Phenylhydrazin in alkalischer Lösung entsteht (s. oben).

Glykoso-o-Diamidobenzol, $C_6H_4<^{NH}_{NH}>C_6H_{10}O_5$, krystallisirt neben seinem, sogleich zu besprechenden Anhydride, aus der nach mehrwöchentlichem Stehen einer concentrirten wässerigen Lösung von Traubenzucker (zwei Theilen) und essigsaurem o-Diamidobenzol (einem Theile) verbleibenden Mutterlauge aus: $C_6H_4(NH_2)_2 + C_6H_{12}O_6 = H_2O + H_2 + C_{12}H_{16}N_2O_5$; die durch den frei werdenden Wasserstoff bewirkte Reductionserscheinung ist noch nicht näher erforscht. Der Körper bildet weisse, glänzende Nadeln oder Blättchen, die sich ziemlich leicht in kaltem Wasser und Alkohol, nicht in Aether lösen, schmeckt schwach bitter, wirkt nicht reducirend, ist gegen heisse Alkalien und Säuren sehr beständig, reagirt basisch, wird durch Ammoniak gefällt, und giebt ein in weissen Blättern krystallisirendes, in kaltem Wasser lösliches Chlorhydrat (GRIESS und HARROW, B. 20, 2205); nach HINSBERG und FUNCKE (B. 26, 3093) ist, angesichts dieser Eigenschaften, seine Formel vermuthlich richtiger

$$C_6H_4<^{N}_{NH}\geqslant C.CHOH.(CHOH)_3.CH_2OH$$

zu schreiben.

Sein Anhydrid, $C_6H_4\begin{cases}N = CH \\ \quad\ \ | \\ N = C.(CHOH)_3.CH_2OH\end{cases} + 2H_2O$,

oder $C_{12}H_{14}N_2O_4 + 2H_2O$, krystallisirt aus der oben erwähnten Mischung bei längerem Stehen zuerst aus (GRIESS und HARROW, a. a. O.), und zwar erfolgt seine Bildung offenbar analog jener der Osazone, indem jene CHOH-Gruppe, die der Aldehyd-Gruppe benachbart ist, zu CO oxydirt wird, worauf die Base in die reactionsfähige Gruppe COH—CO— eingreift, und eine den Chinoxalinen zugehörige Substanz erzeugt (FISCHER, B. 23, 2121; 24, 1077). Dem entsprechend entsteht diese auch mit Leichtigkeit aus o-Diamidobenzol und Glykoson, das die Gruppe COH—CO—

schon fertig gebildet enthält. Das Anhydro-Glykoso-o-Diamidobenzol bildet weisse, sehr bitter schmeckende Nadeln, die in heissem Wasser und Alkohol sehr löslich, in Aether unlöslich sind, reducirt nicht, reagirt nicht mit Eisenchlorid, und ist eine schwache Base.

Glykoso-o-Diamidotoluol ist selbst noch nicht erhalten worden, hingegen gewann FISCHER (B. 22, 87) sein, ebenfalls zu den Chinoxalinen gehöriges Anhydrid, $C_{13}H_{16}N_2O_4$, durch kurzes Erwärmen einer wässerigen Lösung von Glykoson mit o-Diamidotoluol im Wasserbade; es krystallisirt aus heissem Wasser in kugeligen Gruppen sehr feiner, biegsamer, farbloser Nadeln vom Smp. 180°, löst sich in verdünnter Salzsäure, und wird durch Ammoniak wieder ausgefällt.

Glykoso-m- und p-Diamidotoluol, angeblich

$$C_7H_6{<}{\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}}{>}C_6H_{10}O_5,$$

nach WOHL aber vermuthlich

$$C_7H_6{<}{\begin{matrix}N = C_6H_{10}O_5\\NH_2\end{matrix}},$$

entstehen bei Einwirkung essigsauren m- und p-Diamidotoluoles auf Glykose, und krystallisiren in kleinen, sehr wasserlöslichen Wärzchen von stark bitterem Geschmacke (GRIESS und HARROW, a. a. O.). Anhydride dieser Verbindungen sind bisher nicht bekannt.

Biglykoso-o-Diamidobenzol,

$$C_6H_4{<}{\begin{matrix}N = C_6H_{12}O_5\\N = C_6H_{12}O_5\end{matrix}} + 2\,H_2O,$$

krystallisirt aus einer, mit starkem Alkohol versetzten, concentrirten, wässerigen Lösung von zwei Theilen Glykose und einem Theile o-Diamidobenzol, jedoch nur, falls keine Säure zugegen ist. Es bildet feine, weisse Nadeln, die sich leicht in kaltem Wasser, nicht in starkem Alkohol oder Aether lösen, und sehr bitter schmecken, ist stark linksdrehend, wirkt reducirend, färbt sich mit Eisenchlorid intensiv gelbroth, wird durch Säuren und Alkalien in complicirter Weise zersetzt, und zerfällt beim Kochen mit Essigsäure in eine nicht näher untersuchte Säure, und in Anhydro-Glykoso-o-Diamidobenzol, $C_{12}H_{14}N_2O_4$ (GRIESS und HARROW, a. a. O.).

Biglykoso-m- und p-Diamidotoluol,

$$C_7H_6{<}{\begin{matrix}N = C_6H_{12}O_5\\N = C_6H_{12}O_5\end{matrix}},$$

erhielt HINSBERG (B. 20, 495 und 1591) durch Erwärmen von einem Molecül Traubenzucker mit einer concentrirten alkoholischen Lösung von zwei Molecülen Diamidotoluol im Wasserbade. Erstere Verbindung krystallisirt aus Weingeist in weissen, seidenglänzenden Nadeln, die sich bei 100° bräunen und bei 160° schmelzen, und in Wasser leicht, in starkem Alkohol und Aether aber nicht löslich sind; sie färbt sich mit Eisenchlorid roth, wird durch verdünnte Alkalien nicht verändert, und durch concentrirte Säuren in der Kälte, durch verdünnte beim Erwärmen, in ihre Componenten zerlegt. Nach GRIESS und HARROW (a. a. O.) verbinden sich Glykose und m- oder o-Diamidotoluol auch in neutraler wässeriger Lösung, auf Zusatz starken Alkohols.

Glykose-γ-Diamidobenzoësäure, angeblich

$$C_6H_3(COOH)<{NH \atop NH}>C_6H_{12}O_5,$$

nach WOHL aber vermuthlich

$$C_6H_3(COOH)<{N = \atop NH_2} C_6H_{10}O_5$$

bildet sich in geringer Menge, neben einer anderen Verbindung, wenn man die gemischten concentrirten Lösungen von zwei Molecülen Glykose und einem Molecüle γ-Diamidobenzoësäure einige Stunden bei 90° erhält, eindickt, und mit starkem Alkohol versetzt. Sie krystallisirt in länglichen, silberglänzenden Blättchen, vom Smp. 243°, die sich in heissem Wasser wenig und nicht ohne theilweise Zersetzung, in Alkohol und Aether gar nicht lösen, zeigt in alkalischer Lösung, noch viel mehr aber in saurer, Rechtsdrehung, ist geschmacklos, wirkt nicht reducirend, reagirt nicht sauer, ist gegen kochende concentrirte Säuren und Basen sehr beständig, und verbindet sich, als Amidosäure, sowohl mit Basen, als auch mit Säuren: $(C_{13}H_{15}N_2O_7)_2.Ba$ ist eine weisse, krystallinische Masse, und $C_{13}H_{16}N_2O_7.HCl$ krystallisirt in weissen Blättchen, die sich leicht in kaltem Wasser und in Alkohol lösen (GRIESS und HARROW, a. a. O.).

Nach SCHILLING (B. 34, 905) ist diese Verbindung, ebenso wie die analoge der Arabinose, als ein Derivat des Benzimidoazoles, nämlich als

$$C_6H_3(COOH) \begin{matrix} \diagup N \cdot H \diagdown \\ \diagdown N \diagup\!\!\diagup \end{matrix} C.(CHOH)_4.CH_2OH$$

zu betrachten, da bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat,

unter Abspaltung der Zuckergruppe, Benzimidoazol-Carbonsäure entsteht; der Versuch, durch Destillation der Substanz mit Aetzkalk Benzimidoazol zu erhalten, gelang jedoch nicht.

m- und p-Diamidobenzoësäure reagiren nach SCHILLING nicht mit Traubenzucker.

Glykose-Diazoamido-Verbindung. Nach CONRAD und MOTESICKY (Z. ang. 1900, 450) reagiren ein Molecül Glykose, ein Molecül Diazoderivate primärer aromatischer Amine, und zwei Molecüle Alkali, oder ein Molecül Glykose, ein Molecül Alkalisalz aromatischer Diazocarbon- oder Diazosulfo-Säuren, und zwei Molecüle Alkali, unter Bildung von Farbstoffen, die auf je ein Molecül Glykose mehrere Molecüle der betreffenden aromatischen Gruppen enthalten; ihre nähere Untersuchung steht noch aus.

Glykose-Lecithin. Ueber diese Verbindung, die BING (Chz. 22, R. 189) für identisch mit dem sog. Jecorin hält, ist schon weiter oben berichtet worden; im Blute soll sie nicht frei enthalten sein, sondern als Eiweissverbindung.

Glykose-Eiweiss. SCHENCK hat angegeben (C. 90, 598; Pf. 46, 607), dass Traubenzucker, defibrinirtem Blute zugesetzt, nach der Coagulation der mit etwas Essigsäure vermischten Flüssigkeit, nur theilweise im Filtrate wieder aufzufinden sei, woraus hervorgehe, dass er sich mit dem Eiweisse des Blutes verbunden habe. Schon RÖHMANN vermuthete jedoch, dass es sich nur um mechanisches Niederreissen, und um Einhüllung durch das Blutcoagulum handle (C. 90, 928); in der That zeigten SEEGEN (C. 90b, 478), HARLEY (C. 92b, 336), und ARTHUS (Biol. 34, 342), dass man allen Traubenzucker durch fortgesetztes Auswaschen dieses Coagulums zurückgewinnen könne, und SCHENCK erkannte dies als richtig an (Pf. 47, 621).

Glykose-Cyanhydrin, $C_6H_{12}O_6.HCN$. Wie SCHÜTZENBERGER bemerkte (Bl. II, 36, 144), bildet sich, bei längerem Stehen einer mit Blausäure versetzten Glykoselösung, schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Verbindung, die MAQUENNE (Bl. II, 43, 530) auch beim Zerfalle des Glykosides Amygdalin beobachtet zu haben glaubt; beim Erhitzen von Glykoselösung mit Blausäure im Einschlussrohre auf 100° erhielt SCHÜTZENBERGER eine Substanz $C_7H_{17}NO_8$, die nach der Gleichung $C_6H_{12}O_6 + HCN + 2H_2O = C_7H_{17}NO_8$ entsteht, und sich als Ammoniumsalz einer Säure $C_6H_{13}O_6.COOH$ erwies, die als Glykose-Carbonsäure zu betrachten ist. Nach DUNSTAN und HENRY (N. 84, 26) tritt diese Säure auch bei der Hydrolyse des Glykosides Lotusin aus Lotus arabicus auf; ver-

dünntes Alkali spaltet Lotusin, gemäss der Gleichung $C_{28}H_{31}O_{16}N + 2H_2O = NH_3 + C_{28}H_{32}O_{18}$, in Ammoniak und Lotusinsäure, und diese zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren, gemäss der Gleichung $C_{28}H_{32}O_{18} + 2H_2O = C_{15}H_{10}O_6 + C_6H_{12}O_6 + C_7H_{14}O_8$, in Lotoflavin, Glykose und Glykosecarbonsäure.

Näher untersucht wurde dieser Körper, sowie der Verlauf seiner Entstehung, von KILIANI (B. 19, 767 und 1128) und von FISCHER (A. 264, 64; N. Z. 29, 64). FISCHER zeigte, dass die Vereinigung von Glykose und Blausäure, die bei Zusatz von etwas Ammoniak viel rascher, und schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr vollständig verläuft (KILIANI, a. a. O.; FISCHER und HIRSCHBERGER, B. 22, 372), zur gleichzeitigen Bildung zweier Cyanhydrine führt, die die Nitrile zweier isomerer Glykosecarbonsäuren oder Glykoheptonsäuren darstellen, deren Configuration folgende Bilder wiedergeben:

```
           H   H   OH  H   H
           |   |   |   |   |
CH2OH . C — C — C — C — C . COOH
           |   |   |   |   |
           OH  OH  H   OH  OH
```

α-Glykoheptonsäure

```
           H   H   OH  H   OH
           |   |   |   |   |
CH2OH . C — C — C — C — C — COOH
           |   |   |   |   |
           OH  OH  H   OH  H
```

β-Glykoheptonsäure.

Zu ihrer Darstellung lässt man eine Lösung von 5 kg wasserfreier Glykose mit 25 Litern dreiprocentiger Blausäure und 10 ccm Ammoniak fünf bis sechs Tage bei 25° stehen, erhitzt dann zum Sieden, setzt eine Lösung von 6,7 kg krystallisirten Barythydrates in 20 Litern heissen Wassers zu, kocht, bis alles Ammoniak vertrieben ist, säuert mit Schwefelsäure an, fällt nach dem Wegkochen der Blausäure alles Baryum genau mit Schwefelsäure aus, und verdunstet das Filtrat zum Syrup; es krystallisirt das Lakton der α-Glykoheptonsäure. Durch Lösen in einem Theile warmen Wassers, Zusetzen von einem Theile Alkohol, und starkes Abkühlen gereinigt, bildet es sehr schöne, lebhaft glänzende, trimetrische Krystalle vom Axenverhältnisse $a:b:c = 0,3797:1:0,8847$, besitzt die Formel $C_7H_{12}O_7$, schmilzt bei 145 bis 148°, ist leicht in Wasser, wenig in Alkohol, nicht in Aether

löslich, und zeigt bei 17,5° und $p = 0{,}4721$ die Drehung $\alpha_D =$ — 55,3° nach FISCHER, und für $c = 4$ und $10\,\alpha_D = -52{,}6$ und — 52,5° nach VAN EKENSTEIN und JORISSEN (Z. Ph. 21, 383); die Verbrennungswärme beträgt nach FOGH (C. r. 114, 920) bei constantem Volum 3494,8 cal. für 1 g, und 726,9 Cal. für 1 g-Mol., bei constantem Druck 726,6 Cal. für 1 g-Mol., und die Bildungswärme 354,4 Cal. Durch Oxydation mit einem Theile Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1,2 im Wasserbade bei 40° C., entsteht das Lakton der d-Pentaoxy-Pimelinsäure, $C_7H_{12}O_9$ oder COOH.(CHOH)$_5$ .COOH (KILIANI, B. 19, 1916), durch Reduction mit concentrirtem Jodwasserstoff das Lakton der normalen Heptylsäure, $C_7H_{12}O_2$, sowie normale Heptylsäure selbst; die Reduction mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung führt zur α-Glykoheptose, $C_7H_{14}O_7$ (s. diese), und die Anlagerung von Blausäure, die Verseifung des Cyanides, und die Reduction des Laktones der so entstehenden Säure ermöglicht es demnach, von einer gegebenen Zuckerart zur nächst-höheren, um ein Atom Kohlenstoff reicheren, aufzusteigen (FISCHER, a. a. O.). Eine Di-Methylen-Verbindung des α-Glykoheptonsäure-Laktones, $C_6H_8(CH_2)_2O_7$, erhielten WEBER und TOLLENS (B. 30, 2512) in zwei Modificationen, die gut krystallisiren, bei 280 bezw. 230° schmelzen, die Drehung $\alpha_D =$ — 69,5 bezw. — 101,0° zeigen, und mit Alkalien oder Barytwasser gekocht, Salze der entsprechenden Säure geben, die auch, jedoch nur schwierig, krystallisiren.

Die freie α-Glykoheptonsäure ist nach SCHÜTZENBERGER amorph, farblos, leicht löslich, reducirend, und optisch-inactiv, während sie nach MAQUENNE ein Drehungsvermögen besitzt; FISCHER fand sie sehr unbeständig. Für das Natriumsalz beobachteten VAN EKENSTEIN und JORISSEN, bei $c = 6{,}5$, $\alpha_D = +7{,}2$ (Z. Ph. 21, 383); das Calciumsalz, $(C_7H_{13}O_8)_2$.Ca, und ähnliche Salze sind amorph, dagegen krystallisirt das Hydrazid, $C_7H_{13}O_7$. N_2H_2.C_6H_5, in schönen, feinen Prismen vom Smp. 171° (FISCHER und PASSMORE, B. 22, 2728), und das Bromphenylhydrazid, $C_{13}H_{19}BrN_2O_7$, in Nadeln vom Smp. 180 bis 182° (NAUMANN). Eine krystallisirte Mono-Benzalverbindung gewannen LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN; sie schmilzt bei 210°, und zeigt α_D = — 59° (für $c = 0{,}4$ in Methylalkohol); 10 ccm bei 16 bis 18° gesättigter Lösung in Wasser, Alkohol und Methylalkohol enthalten 65, 60 und 175 mg (R. 18, 305; Z. 49, 960).

Um aus der Mutterlauge der α-Glykoheptonsäure die β-Verbindung zu erhalten, löst man einen Theil des Syrupes mit einem

Theile Brucin in 15 Theilen Wasser, kocht mit etwas Thierkohle auf, concentrirt das Filtrat, und lässt das Brucinsalz auskrystallisiren, das man absaugt, mit etwas kaltem Wasser wäscht, in heisser wässeriger Lösung mit Thierkohle reinigt, und aus heissem Alkohol von 90 Proc. umkrystallisirt; das reine Salz wird durch Barythydrat zerlegt, die Lösung genau mit Schwefelsäure ausgefällt, und das Filtrat concentrirt. Das β-Lakton, $C_7H_{12}O_7$, krystallisirt in feinen, schwach süss schmeckenden Nadeln vom Smp. 152°, löst sich leicht in Wasser und heissem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol, nicht in Aether, wirkt nicht reducirend, zeigt für $p =$ 10,05 die Drehung $\alpha_D^{20} = -67{,}7°$, und besitzt starke, um etwa $1/7$ dieses Betrages höhere Birotation. Mit Wasser und Pyridin drei Stunden auf 140° erhitzt, geht es grösstentheils in das isomere α-Lakton über; die Oxydation ergiebt β-Pentaoxy-Pimelinsäure, $C_7H_{12}O_9$, die Reduction mit Natriumamalgam β-Glykoheptose, $C_7H_{14}O_7$ (s. diese). Die freie β-Glykoheptonsäure ist nicht isolirt; das basische Bleisalz fällt, als gallertartiger Niederschlag, aus einer heissen Lösung des Laktones rasch, aus einer kalten allmählich aus, das Cadmiumsalz ist in Wasser sehr löslich und krystallisirt gut, die Brucinverbindung bildet Krystalle vom Smp. 126°, und löst sich leicht in heissem Wasser, schwierig in kaltem. Bei einstündigem Kochen mit Phenylhydrazin erhält man das Hydrazid, $C_7H_{12}O_7 . N_2H_2 . C_6H_5$, das aus heissem, absolutem Alkohol in gelblichen, bei 150 bis 152° unter beginnender Zersetzung schmelzenden Blättchen krystallisirt, und in kaltem Wasser viel löslicher ist, als das Hydrazid der α-Glykoheptonsäure.

Die 2-Amino-Glykoheptonsäure, $CH_2OH.(CHOH)_3.CH(NH_2).CHOH.COOH$, die als Homologe von FISCHER's Isoserin, $CH_2(NH_2).CHOH.COOH$, anzusehen ist, entsteht nach NEUBERG (B. 35, 4009) sowie NEUBERG und WOLFF (B. 36, 618) in zwei Modificationen, deren Isomerie durch die Stellungen

$$-\overset{\displaystyle OH}{\underset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}.COOH \text{ und } -\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}.COOH$$

der Endgruppen bedingt ist, bei der Einwirkung von Blausäure auf d-Glykosamin, von Cyankalium oder Cyanammonium auf d-Glykosamin-Chlorhydrat, oder von Cyanbaryum auf d-Glykosamin-Sulfat. Zur Darstellung concentrirt man am besten eine

Lösung äquivalenter Mengen d-Glykosamin-Chlorhydrat und Cyanammonium im Vacuum, löst den Syrup in Wasser, verdampft den Ueberschuss der Blausäure und des Ammoniaks, löst den, in Folge von selbst eintretender Verseifung sauer gewordenen Syrup in 25 Theilen Wasser, behandelt mit Knochenkohle, kocht mit Kupfercarbonat, versetzt das Filtrat mit viel Alkohol, wäscht das gefällte Kupfersalz mit 80 procentigem Alkohol, und digerirt es schliesslich mit 60 bis 80° warmem Wasser, wobei allein das Salz der α-Modification in Lösung geht.

Die freie 2-Amino-α-Glykoheptonsäure erhält man durch Zerlegung des reinen Kupfersalzes mit Schwefelwasserstoff in Gestalt einer wasserklaren Flüssigkeit, die süss schmeckt, optisch-inactiv ist, beim Eindicken ein Lakton zu geben scheint (?), beim Kochen mit Barytwasser Ammoniak abspaltet, durch heisse verdünnte Salpetersäure nicht angegriffen wird, mit concentrirter aber eine Pentaoxy-Pimelinsäure liefert, und die Pyrrolreaction zeigt. Das Salz $C_{17}H_{13}O_7NCu$ ist ein blaues oder grünes Pulver, und enthält, wie das Isoserin-Kupfer, ein Atom Kupfer auf eine Carboxylgruppe; das Brucinsalz, $C_{39}H_{41}O_{11}N_3$, krystallisirt aus Wasser nur schwierig in Nädelchen vom Smp. 164°, sintert unter Gelbfärbung schon bei 160°, und ist ziemlich löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol; das Tetrabenzoat, $C_{35}H_{31}O_{11}N$, bildet knollige Aggregate, die bei 85° sintern und bei 101° schmelzen; bei seiner Darstellung durch Benzoyliren in alkalischer Lösung scheidet sich nicht das Natriumsalz der Säure, sondern auffälliger Weise diese selbst ab.

Die 2-Amino-β-Glykoheptonsäure, die stets nur in geringer Menge vorhanden ist, verbleibt nach dem Zerlegen ihres Kupfersalzes, und dem Concentriren der Lösung im Vacuum, als amorphe, weisse, schwach süsse Masse, die für $c = 5$ $\alpha_D = +1^0\ 34'$ zeigt; die wässerige Lösung spaltet beim Kochen mit Barytwasser und Bleioxyd Ammoniak ab. Das Salz $C_7H_{13}O_7NCu$ krystallisirt aus viel heissem Wasser, bei langsamem Abkühlen, in charakteristischen blaugrünen, langen Prismen, die sich nur sehr schwierig wieder lösen und gleichfalls anormal zusammengesetzt sind. Mit Brucin und anderen Alkaloiden, Phenylisocyanat, ammoniakalischem Bleiessig, u. s. f., entstehen keine krystallisirten Derivate.

Das Nitril einer Anilido-Glykosecarbonsäure oder Anilido-Glykoheptonsäure, $C_{13}H_{18}N_2O_5$ oder CH_2OH

$.(CHOH)_4.CH\left(N<^{H}_{C_6H_5}\right).CN$, entsteht glatt und in grosser Menge beim Stehen einer mit Blausäure versetzten wässerigen Lösung von Glykosanilid (s. oben) bei gewöhnlicher Temperatur, besser aber beim Erhitzen des festen Anilides mit wässeriger Blausäure im Einschlussrohre auf 40°. Es krystallisirt in Drusen schöner Nadeln vom Smp. 166 bis 168°, löst sich wenig in kaltem Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in heissem, und gar nicht in Aether, Petroläther, Benzol und Chloroform; beim Schmelzen zersetzt es sich unter Blausäure-Entwickelung, beim Erwärmen mit heissem Wasser oder mit starken Alkalien zerfällt es unter Auftreten starken Isonitrilgeruches, und durch Salzsäure wird es verseift, wobei aber die zu erwartende freie Anilido-Glykoheptonsäure nicht fassbar ist. Verseift man jedoch mit kalter sehr verdünnter Natronlauge, versetzt nach einigen Stunden mit Essigsäure, und erwärmt 10 bis 15 Minuten mit Phenylhydrazin, so erhält man das Phenylhydrazid dieser Säure, $C_{19}H_{25}O_6N_3$, in langen verfilzten Nadeln vom Smp. 210°; es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in heissem Alkohol, ziemlich löslich in 50procentiger Essigsäure, giebt die BÜLOW'sche Reaction (A. 236, 195), ermöglicht aber keine glatte Spaltung in Phenylhydrazin und die freie Säure, sondern lässt stets zugleich auch Glykoheptonsäure entstehen (STRAUSS, B. 27, 1287).

Ganz analog verhält sich das aus Glykosetoluid entstehende Nitril der Toluido-Glykoheptonsäure, $C_{14}H_{20}N_2O_5$; es krystallisirt in Nadeln vom Smp. 128°, und lässt sich in das Phenylhydrazid der Toluido-Glykoheptonsäure, $C_{20}H_{27}O_6N_3$, überführen, dessen gestreckte plattenförmige Krystalle bei 212° schmelzen (STRAUSS, a. a. O.).

Kalium-Glykosat, $C_6H_{11}KO_6$, erhält man durch Fällen einer kalten alkoholischen Glykoselösung mit alkoholischem Kali; es ist nicht süss, amorph, oft gelatinös, in Wasser und heissem Alkohol löslich, wird durch Kohlensäure zersetzt, und giebt beim Kochen seiner Lösung kohlensaures Kalium (WINKLER, Jahrb. f. Pharm. 18).

Natrium-Glykosat, $C_6H_{11}NaO_6$, entsteht als weisse Fällung beim Vermischen absolut alkoholischer Lösungen von Natriumäthylat und Glykose; es ist zerreiblich, sehr zerfliesslich, reducirend, zerfällt in Berührung mit Wasser, und bräunt sich unter Verlust zweier Molecüle Wasser bei 70 bis 100° (HÖNIG und ROSENFELD, B. 10, 871). Durch Lösen von 3 g Glykose in 3 ccm

50 procentigem Methylalkohol, Zusatz von 100 ccm absolutem Methylalkohol, und 15,4 ccm einer Lösung, die in 50 ccm absolutem Alkohol 1,25 g Natrium enthält, gewannen es SKRAUP und KREMANN als weissen, flockigen, beim Stehen körnig werdenden Niederschlag (M. 22, 1040). Die Wärmetönung bei der Reaction $C_6H_{12}O_6 + NaOH = H_2O + C_6H_{11}NaO_6$ beträgt nach MADSEN 5342 cal. (Chz. 24, R. 345; Z. Ph. 36, 290). Mit Phenylhydrazin verbindet sich das Natriumglykosat nicht, scheint also die Aldehydgruppe des Traubenzuckers nicht mehr zu enthalten (MARCHLEWSKI, B. 26, 2928).

Nach BRENDECKE (A. ph. II, 29, 84) soll auch ein Glykosat, $(C_6H_{11}NaO_6 + C_6H_{12}O_6)$, sowie eine analoge Kaliumverbindung existiren, doch sind die betreffenden Angaben nicht über allen Zweifel erhaben.

Doppelverbindungen. Mit mehreren Halogensalzen bildet die Glykose Doppelsalze; ihr Reductionsvermögen und ihre Rotation entspricht genau ihrem Glykosegehalte, doch zeigen nur einzelne von ihnen Birotation. In wässeriger Lösung, zumal in verdünnter, sind sie häufig unbeständig, insbesondere zerfallen sie leicht bei der Dialyse (DUBRUNFAUT), ja sogar schon beim Aufsteigen der Lösung in Filtrirpapier (FISCHER, A. 272, 156).

Das Salz $C_6H_{12}O_6 . KCl$ erhielt DUBRUNFAUT in schönen Krystallen, und fand es durch Dialyse sehr leicht zerlegbar. Beim langsamen Verdunsten von mit Kochsalz gesättigtem diabetischem Harne entstehen schöne doppelbrechende Krystalle der Verbindung $C_6H_{12}O_6 . NaCl$ (CALLOUD, J. ph. II, 11, 564), die nach STAEDELER noch 1 Mol. Krystallwasser enthält, das bei 130° entweicht; zugleich schiessen oft noch Krystalle der Formel $C_6H_{12}O_6 . 2\,NaCl$ (CALLOUD) oder $C_6H_{12}O_6 . 2\,NaCl + {}^1/_2\,H_2O$ (RÖHMANN, B. 25, 3655) an, welche letzteren bei 110° wasserfrei werden; noch andere Verbindungen sollen sich nach ANTHON (D. 166, 69) je nach der Concentration und Temperatur der Lösungen bilden. Ein Doppelsalz $2\,(C_6H_{12}O_6) . NaCl + H_2O$ erhält man beim Stehen der vermischten, concentrirten Lösungen von 2 Mol. Glykose und 1 Mol. Kochsalz, sowie manchmal beim Verdunsten von diabetischem Harne (BRUNNER, A. 14, 316; PÉLIGOT, A. 30, 72). Es bildet farblose, harte, glänzende Krystalle des hexagonalen Systemes, die charakteristische, nicht überdeckbare Hemiëdrie zeigen, das Axenverhältnis $a : c = 1 : 1{,}7854$, $\alpha = 74^0\ 10^1/_2{}'$ besitzen (PASTEUR, A. ch. III, 31, 92; HEINTZE, Kryst. 11, 87), das specifische Gewicht 1,57 haben, bei 100° wasserfrei werden, bei

145° schmelzen (MAUMENÉ), und bei 240° in Kochsalz und Caramel zerfallen. Die Krystalle lösen sich bei 20° in 0,68 Theilen Wasser, sind unlöslich in absolutem Alkohol, reduciren alkalische Kupferlösungen, zu deren Titerstellung SCHEIBLER sie empfiehlt, und sind durch salpetersaures Silber nicht zersetzbar. Das Drehungsvermögen αj beträgt, nach PASTEUR, +47,140°, nach MATEGCZEK (Z. 25, 873) +43,73°, nach MAUMENÉ +52°, und entspricht nach TOLLENS genau der durch den Gehalt an Traubenzucker bedingten Höhe, was darauf hinweist, dass die Verbindung beim Auflösen zerfällt (B. 33, 1279). Frisch dargestellte Lösungen zeigen Multirotation, nach MAUMENÉ $\alpha j = +104°$; TREY (Z. Ph. 22, 424) fand α_D^{25}, für eine Lösung von 10,4624 g der Verbindung (entsprechend 9 g Glykoseanhydrid) in 100 ccm Wasser, 15, 25, 35, 45, 55 und 65 Minuten nach dem Lösen = +99,44, 88,78, 80,83, 74,33, 70,11 und 66,94°, und constant $\alpha_D^{25} = +50,28°$; die elektrische Leitfähigkeit betrug, 15 und 1440 Minuten nach dem Lösen, 6,0855 und 6,1279, ist also geringer als die für die betreffende Menge Chlornatrium allein, d. i. 6,4796; ebenso zeigt der Rückgang der Drehung eine stärkere Verzögerung als der einer gleichprozentigen und mit Chlornatrium versetzten Glykoselösung. Diese Thatsachen scheinen wieder gegen die Annahme zu sprechen, dass die Verbindung beim Auflösen zerfalle. — Erwähnt sei noch, dass Kochsalz, das aus Glykose-haltiger Lösung krystallisirt, hierbei genau in seinen gewöhnlichen Formen erhalten wird (RETGERS, Z. Ph. 9, 300).

Doppelsalze mit Bromnatrium sind ebenfalls bekannt; beim Verdunsten einer Lösung von zwei Theilen Glykose und einem Theile Bromnatrium in wenig Wasser erhält man wasserfreie, rhomboëdrische Krystalle, $2\,C_6H_{12}O_6 . NaBr$ (STENHOUSE, A. 129, 286); bei der Zersetzung von Natriumglykosat mit alkoholischer Bromlösung entsteht die Verbindung $C_6H_{12}O_6 . NaBr$ in blätterigen Krystallen (HÖNIG und ROSENFELD, B. 10, 871). Jodnatrium dagegen giebt nach MAUMENÉ keine Verbindung mit Glykose, sondern bildet einen zähen Syrup, und ein Theil Jodnatrium soll 100 000 Theile Glykose am Krystallisiren hindern. TRAUBE erwähnt hingegen ein hexagonal ($a:c = 1:1,839$) krystallisirtes Doppelsalz $2\,C_6H_{12}O_6 . NaJ + H_2O$, und eine analoge und isomorphe wasserhaltige Verbindung $2\,C_6H_{12}O_6 . NaBr + H_2O$ (Kryst. 23, 47).

Baryum-Glykosate. Die Verbindung $C_6H_{12}O_6 . BaO$ erhält man nach WILL (A. ph. III, 25, 812) als weissen Niederschlag, wenn man zu einer wässerigen Traubenzuckerlösung Barythydrat

und so viel starken Alkohol zusetzt, dass die ganze Mischung 81 bis 86 Volumprocente des letzteren enthält; sind nur 68 bis 70 Volumprocente Alkohol vorhanden, so scheidet sich $(C_6H_{12}O_6)$ $.2BaO$ aus. Durch Versetzen einer alkoholischen Glykoselösung mit alkoholischer Barytlösung erhielt auch MAYER (A. 83, 138) eine Verbindung $(C_6H_{12}O_6)_2 . BaO$, die weisse lockere Flocken bildete, in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich war, ätzend schmeckte, und bei 100° zerfiel; CARPENÉ (C. 97 b, 645) bestreitet jedoch ihre Existenz, und konnte aus Glykoselösung in Alkohol von 85 Proc., oder aus ebensolcher, aber noch mit Glycerin versetzter Lösung, stets nur einen Niederschlag von der Zusammensetzung $C_6H_{10}BaO_6$ gewinnen. MAUMENÉ beobachtete auch ein Glykosat $(C_6H_{12}O_6)_2 . 3BaO + 2H_2O$, und SOUBEYRAN (J. ph. III, 1, 649) erhielt $(C_6H_{12}O_6)_4 . 3BaO$, durch Fällen einer Lösung von Barythydrat und Glykose mit starkem Alkohol, als weisses, durch Kohlensäure leicht zersetzliches Pulver. Die beim Vermengen methylalkoholischer Lösung von Baryumoxyd und Traubenzucker eintretende, quantitative Fällung der Glykose erfolgt vermuthlich in Form der letztgenannten Verbindung (LEO, C. 87, 193).

Calcium-Glykosate. Durch Fällen einer Lösung von Traubenzucker und Kalk mit Alkohol, sowie durch Behandlung von Invertzucker mit Kalkhydrat, erhielt SOUBEYRAN das Glykosat $C_6H_{12}O_6 . CaO$, MAUMENÉ $C_6H_{12}O_6 . Ca(OH)_2 + H_2O$, $(C_6H_{12}O_6)_2 . 3CaO + H_2O$, und bei 0° $(C_6H_{12}O_6)_2 . Ca(OH)_2$, PÉLIGOT (A. 30, 73) und DUBRUNFAUT (A. ch. III, 21, 169) endlich $(C_6H_{12}O_6)_2 . 3CaO + 2H_2O$. Letztere Verbindung, deren Formel übrigens ebenso zweifelhaft wie die aller übrigen ist, bildet schöne Krystalle, die zu kugeligen Aggregaten verwachsen, löst sich in 333 Theilen kaltem Wasser, nicht aber in Alkohol, zerfällt (wie auch alle obigen) mit Kohlensäure, und wird im Lichte schon bei 50° unter Bräunung zersetzt. BRENDECKE (A. ph. II, 29, 84) beschrieb noch ein Glykosat $(C_6H_{12}O_6)_4 . 3CaO$, und nach WOUSSEN und PELLET (N. Z. 3, 371) giebt es auch ein lösliches, durch Kohlensäure nicht zersetzbares Glykosat, dessen Formel jedoch nicht festgestellt ist.

Suspendirt man Calciumglykosat in absolutem Alkohol, und leitet Salzsäuregas ein, so scheint die Chlorcalciumverbindung der Diäthyl-Glykose zu entstehen (HERZFELD, Z. 36, 117).

Magnesium-Glykosat. Die Existenz dieser Verbindung erwähnt FRANCHIMONT (B. 12, 1939), beschreibt sie jedoch nicht näher. Ein in Wasser unlösliches Calcium-Magnesium-Glykosat

bildet sich nach HARPERATH (D. Z. 9, 713), wenn Traubenzuckerlösung mit frisch gebranntem, feinst gemahlenem Dolomit (50 Theile auf 100 Theile Glykose), oder der entsprechenden Menge frisch bereiteten Hydrates verrührt wird.

Blei-Glykosate. Durch Bleiessig wird Traubenzucker aus reinen wässerigen Lösungen nicht gefällt, wohl aber aus solchen, die Salze (z. B. Kochsalz) enthalten, besonders wenn sie verdünnt sind (PELLET, Bl. Ass. 14, 28), sowie aus manchen verunreinigten, z. B. aus gewissen pathologischen Harnen (BRÜCKE, W. 39, 10; BORNTRAEGER, F. 20, 314); bleibt Glykose mit einem grösseren Ueberschusse von Bleiessig längere Zeit stehen, so nimmt ihr Drehungsvermögen allmählich ab, indem Umlagerungen und Zersetzungen eintreten, die sich auch durch anfangs gelbliche, später dunklere Färbung bemerklich machen (MACQUAIRE, J. ph. V, 18, 197. LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN, R. 15, 92 und 16, 262; Z. 46, 69 und 47, 1026). Versetzt man 20 ccm Traubenzuckerlösung von mindestens 0,01 bis 0,02 Proc. mit 1 bis 15 ccm Bleizucker, und so viel Ammoniak, dass eben ein bleibender Niederschlag eintritt, so färbt sie sich schon in der Kälte, rascher aber beim Erwärmen, rosa bis fleischroth, indem sich ein Bleiglykosat bildet, das durch viel Wasser, durch Alkalien, Säuren und starken Alkohol zerlegt wird, und nicht reducirend wirkt; kocht man Glykose mit viel Bleizucker, und setzt (wie oben) Ammoniak zu, so entstehen, je nach der Concentration, gelbe bis rothe Färbungen und Niederschläge von Bleiverbindungen (RUBNER, C. 85, 121); durch Fällen von Glykose mit ammoniakalischem Bleiessig erhält man nach SOUBEYRAN $C_6H_8Pb_2O_6$, nach PÉLIGOT (A. 30, 73) und STEIN (A. 30, 84) $(C_6H_{11}O_6)_2 . Pb + 2 PbO$, nach MAUMENÉ $(C_6H_{12}O_6)_2 . 3 PbO + H_2O$, und nach WINTER (Z. 37, 796) auch noch ein gelbes, aus der Mutterlauge auskrystallisirendes Glykosat der Formel $C_6H_{12}O_6 . PbO + 5 (C_6H_{12}O_6 . 2 PbO)$ (?). Alle diese Verbindungen sind durch Kohlensäure leicht zersetzbar (WINTER, Z. 38, 783).

Ein durch Umsetzung von Natriumglykosat mit Bleiacetat in alkoholischer Lösung entstehendes Glykosat $(C_6H_{11}O_6)_2Pb + PbO$ ist nach SKRAUP und KREMANN (M. 22, 1041) wohl mit dem von PÉLIGOT und STEIN beschriebenen identisch. Erwärmt man 1 Mol. Traubenzucker und $1\frac{1}{2}$ Mol. Bleioxyd mit 2 Mol. Wasser einige Minuten unter stetem Umrühren im Wasserbade, und lässt den verdickten Brei 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so scheidet sich alle Glykose in Form eines fein-

pulverigen, weissen, amorphen, in kaltem Wasser fast unlöslichen Glykosates aus, dessen Zusammensetzung jedoch bisher nicht ermittelt ist (KASSNER, N. Z. 35, 173); die nämliche Verbindung entsteht quantitativ und sehr rasch, wenn man concentrirte Glykoselösung über poröses, oder durch Zusätze porös gemachtes Bleioxyd oder Bleihydroxyd filtrirt, statt deren aber auch Bleisuboxyd, Plumbate, Plumbite, und andere, leicht Bleioxyd abspaltende Körper verwendet werden können (KASSNER, N. Z. 39, 237; 40, 181 und 182).

Verbindungen, die Glykose und Bleiacetat, oder Glykose, Bleioxyd, und Essigsäure enthalten, lassen sich nach SVOBODA (Z. 46, 107) aus mit basischem Bleiessig versetzter wässeriger Traubenzuckerlösung durch Ammoniak, die Hydrate der Erdalkalien, durch Magnesium-Acetat, oder Alkohol ausfällen; in betreff ihrer Zusammensetzung ist nur bekannt, dass sie, je nach den Umständen, 4 bis 5 oder 16 bis 17 Proc. Essigsäure enthalten. In Wasser lösen sie sich nur wenig, und desto schwieriger, je basischer sie sind; Lösungen von essigsaurem Baryum, Magnesium und Zink, sowie von neutralem Bleiacetat nehmen sie jedoch ziemlich leicht auf. Nach PELLET (Bl. Ass. 14, 28) sind SVOBODA's Angaben für die von ihm eingehaltenen Concentrationen zutreffend; sobald man letztere aber abändert, verlaufen die Reactionen (quantitativ, und theilweise auch qualitativ) in ganz verschiedenem Sinne.

Kupfer-Glykosate. Versetzt man eine kalte Lösung von Glykose mit Kupfervitriol und Aetzkali im Ueberschusse, so entsteht ein Niederschlag $C_6H_{12}O_6 . 5\,CuO$, der in kalter Kalilauge löslich ist, beim Erwärmen aber unter totaler Reduction vollkommen zerfällt, und alles Kupfer und alle Glykose der Lösung enthält, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind: α) die Lösung muss mindestens 0,5 Proc. Glykose enthalten; β) es müssen auf 1 Mol. Traubenzucker 4 Mol. Kupfervitriol vorhanden sein; γ) man muss so viel Kalilauge zusetzen, dass auf jedes gebildete Molecül Kupferoxydhydrat 0,2 Mol. Aetzkali im Ueberschusse bleiben; δ) die Flüssigkeit muss vor dem Abfiltriren 12 bis 20 Minuten, am besten an einem kühlen Orte, stehen bleiben (SALKOWSKI, H. 3, 79). Nach MÜLLER und HAGEN (Pf. 22, 325; 23, 221) lässt sich aller Traubenzucker fällen, wenn man auf jedes Molecül Glykose 10 bis 12 Mol. Kupfervitriol, und 20 bis 40 Mol. Natronlauge anwendet; werden die angegebenen Mengenverhältnisse nicht eingehalten, so geht nicht aller Traubenzucker in den

Niederschlag, und lässt sich auch aus diesem theilweise wieder auswaschen. Durch fertiges Kupferoxydhydrat wird Glykose nicht gefällt, sondern ausschliesslich durch Kupferoxydhydrat in statu nascendi; neutrale Traubenzuckerlösung löst überhaupt Kupferoxydhydrat nicht auf; in kalter alkalischer Lösung kann 1 Mol. Glykose 3 Mol. Kupferoxydhydrat gelöst erhalten, wenn man erst die Kalilauge, und dann den Kupfervitriol zugiebt; setzt man aber zuerst den Kupfervitriol, und dann die Kalilauge zu, so nimmt die Lösungsfähigkeit mit steigender Alkalität und Concentration zu, doch löst auch bei Anwendung schwacher Lauge 1 Mol. Traubenzucker 5 Mol. Kupferoxydhydrat. Dass hierbei chemische Verbindungen vorliegen, ist jedoch bisher nicht bestimmt erwiesen.

Ausser der genannten Verbindung hat SALKOWSKI noch ein Glykosat, $C_6H_{12}O_6 . 4\,CuO$, beschrieben, und von FILETI (B. 8, 441) wurde ein Substitutionsproduct $C_6H_6Cu_3O_6 + 2\,H_2O$ dargestellt, das man erhält, wenn man zu einer wässerigen Lösung von zwei Theilen Glykose und sechs Theilen Kalilauge langsam und ohne Erwärmen eine concentrirte Kupferacetatlösung zusetzt, bis der anfangs entstehende Niederschlag sich wieder löst, und sodann mit Alkohol fällt; es bildet blaue Flocken, und ist, frisch bereitet, in Wasser löslich. Wendet man statt des Acetates das Sulfat an, so soll ein Körper $C_{12}H_{14}Cu_5O_{12}$ entstehen. Nach MÜLLER und HAGEN (C. 78, 45; Z. 28, 1065) enthalten aber diese Verbindungen auch Kalium, und zwar je nach der Concentration der Lösung in verschiedener Menge: 1 Mol. Traubenzucker mit 1, 4, 5, 6 Mol. Kalilauge versetzt, löst 1,5, 2, 2,5, 2,75 Mol. Kupferoxydhydrat auf, und es entstehen Verbindungen, die auf 1 Mol. Glykose je ein Atom Kupfer und ein Atom Kalium, oder je zwei Atome Kupfer und ein Atom Kalium enthalten.

Ammoniakalische Kupferoxydlösung fällt Traubenzucker nicht, da dessen Kupferverbindungen in Ammoniak sehr löslich sind; dagegen wird ammoniakalische Kupfersulfatlösung, falls sie kein überschüssiges Ammoniak enthält, nicht zu concentrirt, und nicht im Ueberschusse vorhanden ist, von Glykose gefällt; die entstehende Verbindung enthält kein Ammoniak, ist in Wasser wenig, in Ammoniak leicht löslich, und zersetzt sich in letzterer Lösung, besonders beim Erwärmen, wobei jedoch kein Kupferoxydul abgeschieden, sondern glykolsaures Ammonium gebildet wird (GUIGNET, C. r. 109, 528).

Silber-Glykosat. Nach MAUMENÉ soll eine solche Ver-

bindung, die er indessen nicht näher beschreibt, existiren. SKRAUP und KREMANN (M. 22, 1042) suchten sie aus Natriumglykosat in alkoholischer Lösung mittelst Silbernitrat darzustellen, doch gelang dies nicht, vielmehr trat selbst bei — 19° sofortige Reduction des Silbernitrates zu metallischem Silber ein.

Zink-Glykosat, $C_6H_{12}O_6 . 2\ ZnO + 3\ H_2O$, bildet sich als hygroskopischer, schon durch Wasser zersetzlicher, bei 60 bis 70° zerfallender Niederschlag, wenn man zu einer Lösung von Glykose in Alkohol von 90 Proc. eine solche von Zinkoxydhydrat in möglichst wenigem, concentrirtem, wässerigem Ammoniak setzt (CHAPMAN, S. 1889, 576).

Eine Verbindung, die gemäss der Gleichung $5\ C_6H_{12}O_6 + ZnCl_2 + 2\ NaOH = 5\ C_6H_{12}O_6 . Zn(OH)_2 + 2\ NaCl$ entstehen soll, ist bisher nur in Lösung bekannt, und steigert angeblich die Lichtechtheit vieler Farbstoffe (GRABOWSKI, Chz. 27, 487).

Eisen-Glykosat, $(C_6H_{12}O_6)_2 . 3\ Fe_2O_3 + 3\ H_2O$, erhielt CHAPMAN (N. 63, 222), indem er Traubenzucker in wässerigem Eisenchlorid löste, etwas überschüssiges Ammoniak hinzufügte, und die tiefrothe Lösung in Alkohol von 90 Proc. eingoss; es ist amorph, orangeroth, getrocknet in Wasser und Alkohol unlöslich, in feuchtem Zustande aber in Wasser löslich; diese Lösung zersetzt sich beim Kochen, wird aber durch Ammoniak, Blutlaugensalz, und Rhodankalium nicht verändert.

Chrom-Glykosat, $C_6H_{12}O_6 . Cr_2O_3 + 4\ H_2O$, wird als amorphe lila- bis schieferfarbige Masse gefällt, wenn man Glykose in wässerigem Chromchlorid löst, diese Lösung zu einem Ueberschusse kalten starken Ammoniaks fügt, und die entstehende purpurrothe Lösung in Alkohol von 90 Proc. eingiesst (CHAPMAN, a. a. O.).

Aluminium-Glykosat. Setzt man einer Lösung von 8 g wasserfreiem Aluminiumchlorid in 1500 ccm 90procentigem Alkohol gepulverten Traubenzucker zu, bis nichts mehr aufgenommen wird, und fügt nach längerem Stehen in der Wärme wässeriges Ammoniak in geringem Ueberschusse bei, so fällt ein weisser gallertiger Niederschlag aus, der, mit 90procentigem Alkohol gewaschen, und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, die Zusammensetzung $3\ C_6H_{12}O_6 . 5\ Al_2O_3 . 11\ H_2O$ besitzt, ursprünglich aber noch 4 Mol. Krystallwasser zu enthalten, also wohl $3\ C_6H_{12}O_6 . 5\ Al_2(OH)_6$ zu sein scheint. Die Verbindung ist eine weisse amorphe Masse, wird durch heisses Wasser und durch Erwärmen auf 100° unter Gelbfärbung zersetzt, und ist in

Wasser und Alkohol unlöslich, in verdünnten Säuren aber löslich (CHAPMAN, Pr. S. 19, 74).

Nickel-Glykosat. Vermischt man eine Glykose-Lösung in Alkohol von 90 Proc. mit einer solchen von Nickeloxydhydrat in starkem, wässerigem Ammoniak, so bildet sich eine grüne, amorphe, in Wasser und Alkohol unlösliche Verbindung $C_6H_{12}O_6 . 2 NiO + 3 H_2O$ (CHAPMAN, a. a. O.).

Kobalt-Glykosat. Ein solches konnte auf analoge Weise wie das Nickelglykosat nicht dargestellt werden (HERZOG, Chz. 23, 627); möglicherweise giebt es jedoch Doppelsalze von Alkali-Glykosaten und Kobaltsalzen.

Borax-Verbindung. Dampft man eine Lösung gleicher Mengen Glykose und Borax ein, so krystallisirt das Doppelsalz $C_6H_{12}O_6 + Na_2B_4O_7$, das in Alkohol löslich ist, und durch Salzsäure zerlegt wird (BUCHHOLZ, J. ph. II, 2, 28); auch die analoge Verbindung $C_6H_{12}O_6 + CaB_4O_7$ ist bekannt (SUILLOT, Bl. II, 25, 366).

Natriumsulfit-Verbindung. Erwärmt man Glykose mit einer Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium, so tritt keine Verbindung ein; bei Anwendung starken Druckes entsteht jedoch ein Körper $C_6H_{14}S_3Na_6O_9$ (?), der feine, seidenglänzende Nadeln bildet, und in Wasser und Alkohol löslich ist (WACHTEL, Ö. 6, 336).

Cyankalium-Verbindung. Die Existenz einer solchen erwähnt SCHUMACHER (Chz. 26, 747).

c) Glykoside.

Unter dem, eine strenge Definition nicht zulassenden Namen der Glykoside fasst man eine grosse Anzahl der verschiedensten Pflanzenstoffe zusammen, die als esterartige Verbindungen der Glykose mit Säuren, Alkoholen, Aldehyden, Phenolen, u. s. f., zu betrachten sind, wobei jedoch bemerkt werden muss, dass zur Zeit bei der grossen Mehrzahl dieser Stoffe der Nachweis noch aussteht, dass der in ihnen enthaltene Zucker wirklich Traubenzucker ist. Sie finden sich zumeist in den Früchten, Rinden und Wurzeln der Gewächse, und sind Producte oder Nebenproducte theils der Assimilation, theils des Stoffwechsels; dass sie, wie ROCHLEDER behauptete, die Quelle aller übrigen Kohlenhydrate seien, trifft jedoch nach SACHS und KERNER nicht zu, ihre Hauptrolle scheint vielmehr — teleologisch betrachtet — einerseits

der Schutz gewisser leicht zersetzlicher Stoffe, z. B. mancher Säuren oder Aldehyde, vor der Oxydation zu sein, andererseits der Schutz wichtiger Organe, z. B. der Keime oder der Früchte, vor den Angriffen thierischer Feinde: bitterer Geschmack oder giftige Eigenschaften machen z. B. das Fruchtfleisch so lange herb und ungeniessbar, bis der Samen seine Entwickelung abgeschlossen hat.

Jene Glykoside, als deren Spaltungsproduct Traubenzucker mit Sicherheit nachgewiesen sein soll, wurden bereits weiter oben aufgezählt; auch finden sich im Vorstehenden schon eine Anzahl einfacherer, typischer Glykoside von bekannter Constitution näher beschrieben, während auf eine genauere Schilderung der übrigen im Rahmen dieses Werkes überhaupt nicht eingegangen werden kann. Endlich ist auch bereits der Synthese von Glykosiden, die zuerst, jedoch vergeblich, Schützenberger mittelst der Acetylderivate der Glykose auszuführen versuchte (B. 2, 314), gedacht worden, insbesondere der Verdienste Michael's (C. r. 89, 355; B. 14, 2097). Derivate, die den natürlichen Glykosiden völlig analog sind, erhielt auch Schiff (B. 12, 2032; und 14, 2559; G. 12, 460), z. B. durch Auflösen von Harnstoff, Thioharnstoff, Benzidin, Toluylendiamin, Amidobenzoësäure, Amidosalicylsäure, u. s. f., in warmer wässeriger Helicinlösung; in systematischer und bahnbrechender Weise wurde dieses Gebiet jedoch erst von Fischer bearbeitet.

Die Spaltung der Glykoside in ihre Componenten kann auf sehr verschiedene Weise bewirkt werden, doch ist fast keine der anzuwendenden Methoden allgemein gültig. Einige Glykoside zerfallen schon beim Kochen mit Wasser, besonders unter Druck (Münk, H. 1, 357), einige werden durch Alkalien oder Barytwasser, einige durch heisse verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure (oder auch nur durch erstere) zersetzt, andere auch schon durch stärkere organische Säuren, z. B. Oxalsäure oder Citronensäure (Claassen, Pharm. Trans. III, 16, 92); die Hydrolyse erfolgt hierbei, wie Noyes und Hall (Z. Ph. 18, 240) sowie Tammann (Z. Ph. 18, 426) beim Salicin nachwiesen, in jeder Hinsicht nach denselben Gesetzen wie beim Rohrzucker (s. diesen). Der elektrische Strom zerlegt ebenfalls viele Glykoside, wobei Traubenzucker, Kohlensäure, Kohlenoxyd, und Humusstoffe am positiven, die anderen Körper und deren Zersetzungsproducte am negativen Pole auftreten (Tichanowitsch, C. 61, 613; Coppola, G. 8, 60). Endlich wird die Zersetzung auch durch gewisse Enzyme hervor-

gebracht; einige von diesen kommen in Begleitung der Glykoside selbst vor, z. B. Emulsin und Synaptase, doch rufen häufig auch pflanzliche fettspaltende Enzyme, z. B. die des Mohnes, Hanfes und Rapses, sowie die Enzyme gewisser Schimmelpilze, Zerlegung hervor (SIEGMUND, M. 13, 567; GÉRARD, J. ph. V, 28, 11), ferner die Enzyme zahlreicher höherer Pilze (BOURQUELOT, C. r. 117, 383), und zuweilen auch Ptyalin, Pepsin, Pankreatin, sowie die in den Secreten von Leber und Niere, und bei gewissen Fäulnisserscheinungen auftretenden Enzyme (GRISSON, C. 87, 938 und 1102). In der Regel bewirken die Enzyme, auch wenn sie in sehr grossem Ueberschusse angewandt werden, nur eine unvollständige Hydrolyse, und auch diese erfolgt oft nur sehr langsam (TIEMANN, B. 18, 3484); keineswegs hydrolysiren auch alle Enzyme sämmtliche Glykoside, vielmehr machen sich hierbei tiefgreifende Unterschiede bemerklich, auf die weiter unten noch zurückzukommen sein wird.

In welcher Weise der Zucker in den Glykosiden gebunden ist, konnte bisher in den meisten Fällen nicht entschieden werden, um so mehr, als nicht nur die Zersetzungsgleichungen, sondern selbst die Formeln sehr vieler Glykoside noch nicht mit Sicherheit feststehen. Dass die Art der Verbindung eine sehr mannigfaltige sein kann, lässt sich schon aus dem chemischen Verhalten der Glykoside schliessen, von denen sich einige mit Phenylhydrazin oder Hydroxylamin verbinden, FEHLING'sche Lösung, Silberlösung, ammoniakalische Silberlösung, oder mit Natronlauge versetzte Silberlösung reduciren, während andere keine dieser Reactionen geben; offenbar enthalten jene noch die unveränderte Aldehydgruppe der Glykose, während sie bei diesen nicht mehr in freiem Zustande vorhanden ist, u. s. f. (TIEMANN und KEESS, B. 18, 1657; SALKOWSKI, C. 80, 394). Nach SKRAUP (M. 10, 401), FISCHER (N. Z. 31, 67), und MARCHLEWSKI (N. 67, 299) ist in vielen Glykosiden der Traubenzucker vermuthlich als Anhydrid des siebenwerthigen Alkohols $C_6H_{14}O_7$ gegenwärtig, also in einer Form, die keine Aldehydgruppe enthält.

Von einigen Glykosiden wurde früher angegeben, dass sie beim Zerfall noch Wasser abspalten sollten, zuweilen mehrere Molecüle, z. B. Hyoscypikrin (HÖHN, A. ph. 191, 215), Ruberythrinsäure (ROCHLEDER, A. 80, 234), Globularin (HECKEL und SCHLAGDENHAUFFEN, A. ch. V, 28, 72), Parillin (FLÜCKIGER, A. ph. III, 10, 532), Solanin (FIRBAS, M. 10, 543; HILGER und MERKENS, B. 36, 3204), Menyanthin (KROMAYER, C. 61, 749), und andere:

$C_{20}H_{22}O_{11}$	$= C_{14}H_8O_4$	$+ C_6H_{12}O_6$	$+ H_2O$
Ruberythrinsäure	Alizarin	Glykose	
$C_{15}H_{20}O_8$	$= C_9H_6O$	$+ C_6H_{12}O_6$	$+ H_2O$
Globularin	Globularetin	Glykose	
$C_{40}H_{70}O_8$	$= C_{28}H_{42}O_4$	$+ 2\,C_6H_{12}O_6$	$+ 2\,H_2O$
Parillin	Parigenin	Glykose	
$C_{52}H_{93}NO_{18}$ [1]	$= C_{40}H_{61}NO_2$	$+ 2\,C_6H_{12}O_6$	$+ 4\,H_2O$
Solanin	Solanidin	Glykose	
$C_{30}H_{46}O_{14}$	$= 3\,C_8H_8O$	$+ C_6H_{12}O_6$	$+ 5\,H_2O$
Menyanthin	Menyanthol	Glykose	

$2\,C_{52}H_{97}NO_{18}$ [2]	$= 2\,C_{39}H_{61}NO_2$	$+ 3\,C_6H_{12}O_6$	$+ 2\,C_4H_6O$	$+ 12\,H_2O.$
Solanin	Solanidin	Glykose	Crotonaldehyd	

Dass jedoch solche Reactionen stattfinden, ist nach neueren Forschungen durchaus unwahrscheinlich; so z. B. ist nach LIEBERMANN und BERGAMI (B. 20, 2241) Ruberythrinsäure nicht $C_{20}H_{22}O_{11}$, sondern $C_{26}H_{28}O_{14}$, und zerfällt nach der Gleichung $C_{26}H_{28}O_{14} + 2\,H_2O = C_{14}H_8O_4 + 2\,C_6H_{12}O_6$, Solanin ist nach VOTOČEK (Z. B. 24, 247) und SCHULZ (Z. B. 25, 89) vermuthlich $C_{52}H_{83}NO_{12}$, und liefert gemäss der Gleichung $C_{52}H_{83}NO_{12} + 2\,H_2O = C_{40}H_{61}NO_2 + C_6H_{12}O_6 + C_6H_{14}O_6$ Solanidin, Glykose und Rhamnose u. s. f. In allen solchen Fällen scheinen daher analytische Irrthümer und Unsicherheiten die Veranlassung zu unzulässigen Schlussfolgerungen gegeben zu haben.

Eine ähnliche Bewandtniss hat es jedenfalls auch mit einigen Glykosiden, die zwar beim Zerfalle nicht noch Wasser abspalten, aber angeblich auch keines aufnehmen, sondern sich unmittelbar in ein oder zwei Molecüle Glykose und ein oder auch zwei Molecüle anderer Körper spalten sollen, z. B. Argyräscin (ROCHLEDER, C. 62, 489), Helleboreïn (HUSEMANN und MARMÉ, A. 133, 55), und Myronsäure (WILL und KÖRNER, A. 119, 378):

$C_{27}H_{42}O_{12}$	$= C_{21}H_{30}O_6$	$+ C_6H_{12}O_6$	
Argyräscin	Argyräscetin	Glykose	
$C_{26}H_{44}O_{15}$	$= C_{14}H_{20}O_3$	$+ 2\,C_6H_{12}O_6$	
Helleboreïn	Helleboretin	Glykose	
$C_{10}H_{18}KNS_2O_{10}$	$= C_4H_5NS$	$+ KHSO_4$	$+ C_6H_{12}O_6$
Myronsäure	Allylsenföl	Kalium-bisulfat	Glykose.

[1]) Nach FIRBAS. — [2]) Nach HILGER.

So z. B. ist Helleboreïn nach THAETER (A. ph. 235, 414) nicht $C_{26}H_{44}O_{15}$, sondern $C_{37}H_{56}O_{18}$, und zerfällt nach der Gleichung

$$C_{37}H_{56}O_{18} + 5H_2O = C_{19}H_{30}O_5 + 2C_6H_{12}O_6 + 3C_2H_4O_2$$

in Helleboretin Glykose und Essigsäure. Für die Myronsäure, die übrigens nach BOKORNY (Chz. 24, 771 und 817) im Pflanzenreiche weit verbreitet ist, wies GADAMER (B. 30, 2323) die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}KNS_2O_9$ nach und zeigte, dass die Hydrolyse vermuthlich gemäss der Gleichung

$$C_3H_5N : C\lt^{O.SO_2.OK}_{S.C_6H_{11}O_5} + 2H_2O =$$

$$C_3H_5N : C\lt^{OH}_{SH} + C_6H_{12}O_6 + KHSO_4$$

erfolgt, jedoch, weil die Gruppe $= C\lt^{OH}_{SH}$ sogleich wieder ein Molecül Wasser abspaltet, nach dem Schema

$$C_{10}H_{16}KNS_2O_9 + H_2O = C_4H_5NS + C_6H_{12}O_6 + KHSO_4$$

zu verlaufen scheint. In ganz analoger Weise vollzieht sich nach GADAMER (B. 30, 2328) auch die Zersetzung des Sinalbins:

$$HO.C_6H_4.CH_2.N : C\lt^{O.SO_2.O.C_{16}H_{24}NO_5}_{S.C_6H_{11}O_5} + 2H_2O$$

$$= C_8H_7NOS + C_6H_{12}O_6 + C_{16}H_{24}NO_5.HSO_4 + H_2O,$$

also scheinbar auch nur unter Aufnahme von einem Molecül Wasser.

Andere Glykoside liefern Traubenzucker und 1 Mol. eines anderen Körpers unter Aufnahme von 1 bis 8 Mol. Wasser, z. B. Salicin (PIRIA, A. ch. II, 69, 381), Daphnin (ZWENGER, A. 115, 1), Saponin (HESSE, A. 261, 371), Helleborin (HUSEMANN und MARMÉ, A. 135, 61), Jalapin (POLECK, C. 92b, 786), Turpethin (SPIRGATIS, A. 139, 11), Senegin (KRUSKAL, C. 91b, 544), und Quillajasäure (KRUSKAL, C. 91b, 544):

$C_{13}H_{18}O_7$ Salicin	+	H_2O	=	$C_7H_8O_2$ Saligenin	+	$C_6H_{12}O_6$ Glykose
$C_{31}H_{34}O_{19}$ Daphnin	+	$2H_2O$	=	$C_{19}H_{14}O_9$ Daphnetin	+	$2C_6H_{12}O_6$ Glykose
$C_{32}H_{52}O_{17}$ Saponin	+	$3H_2O$	=	$C_{14}H_{22}O_2$ Sapogenol	+	$3C_6H_{12}O_6$ Glykose
$C_{36}H_{42}O_6$ Helleborin	+	$4H_2O$	=	$C_{30}H_{38}O_4$ Helleboresin	+	$C_6H_{12}O_6$ Glykose

$$C_{34}H_{56}O_{16} + 5\,H_2O = C_{16}H_{30}O_3 + 3\,C_6H_{12}O_6$$
Jalapin — Jalapinolsäure — Glykose

$$C_{34}H_{56}O_{16} + 6\,H_2O = C_{16}H_{32}O_4 + 3\,C_6H_{12}O_6$$
Turpethin — Turpetholsäure — Glykose

$$C_{34}H_{52}O_{20} + 7\,H_2O = C_{20}H_{18}O_3 + 4\,C_6H_{12}O_6$$
Senegin — Senegenin — Glykose

$$C_{40}H_{64}O_{20} + 8\,H_2O = C_{16}H_{32}O_4 + 4\,C_6H_{12}O_6$$
Quillajasäure — Methylsapogenin — Glykose.

Auch hier sind jedoch Unsicherheiten vorhanden, so z. B. ist Helleborin nach THAETER (A. ph. 235, 414) nicht $C_{36}H_{42}O_6$, sondern $(C_6H_{10}O)_n$, vielleicht $C_{36}H_{60}O_6$, Jalapin nach KROMER (A. ph. 239, 373; C. 95 b, 495 und 790) nicht $C_{34}H_{56}O_{16}$, sondern $C_{34}H_{60}O_{18}$, und ebenso stehen die Formeln des Saponins, der neuerlich von HOFFMANN (B. 36, 2731) untersuchten Quillajasäure u. s. w., sowie die Arten und Mengen der Zersetzungs-Producte nicht fest. Analog der Quillajasäure soll aber auch das Cacaonin unter Aufnahme von 8 Molecülen Wasser zerfallen (SCHWEITZER, C. 98 b, 218).

Wieder andere Glykoside geben unter Wasseraufnahme ein oder zwei Molecüle Traubenzucker, und zugleich zwei oder drei Molecüle anderer Körper, z. B. Populin (PIRIA, A. ch. III, 34, 278), Amygdalin (WÖHLER und LIEBIG, A. 22, 1), und Tetrarin (GILSON, C. r. 136, 385):

$$C_{20}H_{20}O_8 + 2\,H_2O = C_7H_6O_2 + C_7H_8O_2 + C_6H_{12}O_6$$
Populin — Benzoësäure — Saligenin — Glykose

$$C_{20}H_{27}NO_{11} + 2\,H_2O = C_7H_6O + HCN + 2\,C_6H_{12}O_6$$
Amygdalin — Benzaldehyd — Blausäure — Glykose

$$C_{32}H_{32}O_{12} + 3\,H_2O = C_7H_6O_5 + C_9H_8O_2 + C_{10}H_{12}O_2 + C_6H_{12}O_6$$
Tetrarin — Gallussäure — Zimmtsäure — Rheosmin — Glykose.

Auch die Zahl der abgeschiedenen Molecüle Traubenzucker ist eine wechselnde, so z. B. giebt, wie aus den angeführten Gleichungen ersichtlich, das Salicin ein, das Amygdalin zwei, das Saponin drei, das Senegin vier Molecüle Glykose, und die Convolvulinsäure soll deren, gemäss der Gleichung

$$C_{45}H_{80}O_{28} + 5\,H_2O = C_{15}H_{30}O_3 + 5\,C_6H_{12}O_6,$$

sogar fünf abspalten (HOEHNEL, A. ph. 234, 647). Es giebt ferner zahlreiche Glykoside, die mehrere verschiedene Zuckerarten in

ihrem Molecüle enthalten, so z. B. wurde schon oben angeführt, dass im Hesperidin, Isohesperidin und Naringin, neben Glykose auch Rhamnose vorhanden ist; ebenso ergiebt das Digitonin Glykose und Galaktose (s. diese), das Digitalin Glykose und Digitalose (s. diese), u. s. f. Einige Glykoside endlich, wie Aescinsäure, Caïncin, Gratiosolin, Paristyphnin, gewisse Glieder der im Pflanzenreiche weit verbreiteten Gruppe der Saponine (Kobert, C. 91 b, 546 und 93, 33; Waage, Chz. 16, R. 379), und noch manche andere, sollen secundärer Natur sein, d. h. sie verlieren zunächst nur einen Theil ihres Zuckers, und liefern ein Abbauproduct, aus dem bei weiterer Hydrolyse nochmals Zucker hervorzugehen vermag (Rochleder, J. pr. I, 102, 98; Retzlaff, A. ph. 240, 561). Derlei Erscheinungen können in einigen Fällen darauf beruhen, dass mehrere Zuckergruppen (der nämlichen oder verschiedener Natur) in ungleicher Weise, und daher auch ungleich fest, im Molecüle des Glykosides gebunden sind, so dass die einen schon bei milden, die anderen erst bei tiefergehenden Eingriffen abgespalten werden; in anderen Fällen sind aber zweifellos ursprünglich nicht Monosaccharide vorhanden, sondern Di- oder vielleicht Tri-Saccharide (Feist, B. 33, 2093), die bei der Behandlung der Glykoside mit verdünnten Säuren in der Regel sogleich völlig hydrolysirt werden, unter Umständen aber, und namentlich bei der meist gelinder verlaufenden Einwirkung von Enzymen, nur theilweisem Abbaue unterliegen, oder bis in gewissem Grade sogar ganz unzersetzt erhalten bleiben können (s. unten). Doch bedürfen in dieser, wie in so mancher anderen Hinsicht, die Glykoside um so mehr neuer gründlicher Erforschung, als bei den meisten die Deutung des thatsächlichen Materiales, bei vielen aber auch dieses selbst, durchaus mangelhaft und unzureichend erscheint.

7. Nachweis und Bestimmung der Glykose.

a) Glykose allein, qualitativ.

Zum qualitativen Nachweise der Glykose sind zahlreiche Methoden bekannt, die, — wie ein- für allemal vorausgeschickt sei —, zwar, sobald die Anwesenheit von Glykose feststeht, sehr verwendbar und höchst empfindlich sind, sich jedoch zumeist nicht dazu eignen, im gegebenen Falle den Beweis zu erbringen, dass gerade Traubenzucker, und nicht ein anderer Zucker von ähnlicher Natur vorliege; nach Gawalowski (F. 38, 20; N. Z. 42, 36)

ist auch zu beachten, dass längere Zeit aufbewahrte Glykose häufig Veränderungen erleidet, die ihre Reactionsfähigkeit mehr oder minder tiefgehend modificiren.

Eine Reaction, die für Glykose (und Glykose-bildende Gruppen) insofern charakteristisch ist, als sie ausser ihr nur der Glykuronsäure, sowie der bisher bloss synthetisch dargestellten d-Gulose zukommt (s. diese), ist die Bildung von d-Zuckersäure bei der Oxydation. Nach TOLLENS und GANS (B. 21, 2149) dampft man 5 g des zu untersuchenden Zuckers mit 30 ccm Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1,15 im Wasserbade zum dicken Syrupe ab, entfernt den Rest der Säure durch Zusatz von Wasser und nochmaliges Eindampfen, löst den Syrup in 20 ccm Wasser, neutralisirt in der Wärme vorsichtig mit Kaliumcarbonat, und setzt hierauf, sowie nochmals nach dem Concentriren zur Syrupdicke, einige Tropfen Essigsäure zu. Falls Glykose vorhanden war, krystallisirt nun zuckersaures Kalium aus, das man auf porösem Porcellan absaugt, aus möglichst wenig Wasser umkrystallisirt, durch abermaliges Absaugen und durch Ueberspülen mit Wasserstaub von aller beigemengten Oxalsäure befreit, in Wasser löst, nach der Filtration mit Ammoniak neutralisirt, und hierauf mit einer wässerigen Lösung von 1,5 Theilen Silbernitrat versetzt; es scheidet sich zuckersaures Silber, $C_6H_8Ag_2O_8$, als milchiger, beim Rühren pulverig und leicht filtrirbar werdender Niederschlag ab, den man mit wenig Wasser wäscht, und im Dunkeln über Schwefelsäure trocknet. Aus 5 g Glykose erhält man etwa 2 g dieses leicht identificirbaren Salzes (SOHST und TOLLENS, A. 245, 1). — Nach VOTOČEK (Z. B. 24, 248) ist zu beachten, dass, bei gleichzeitiger Gegenwart anderer, leicht oxydirbarer Zuckerarten, auch der Traubenzucker dazu neigt, statt der Zuckersäure ganz oder theilweise sogleich Oxalsäure zu ergeben.

Zur Erkennung der Glykose kann man sich ferner, obwohl schon mit minderer Sicherheit, ihres Osazones bedienen, von dem man, nach dem schon wiederholt erwähnten Verfahren MAQUENNE's (C. r. 112, 799), aus 1 g Traubenzuckeranhydrid genau 0,32 g erhalten soll; 0,1 g davon, in 12 ccm warmem Eisessig gelöst, und nach dem Abkühlen sogleich im 100 mm-Rohre untersucht, zeigen eine Drehung von —0,85° (FISCHER, B. 23, 385), oder im Pyridin-Alkohol-Gemisch nach NEUBERG (B. 32, 3386) eine solche von —1,5°. Erwärmt man eine Lösung von nur 0,1 g Glykose in 50 g Wasser mit 1 g salzsaurem Phenylhydrazin

und 2 g Natriumacetat 30 Minuten im Wasserbade, so tritt noch starke Gelbfärbung, und beim Abkühlen Bildung des gelben krystallinischen, in Alkohol löslichen Niederschlages vom Smp. 205 bis 210° ein (FISCHER, B. 17, 579); ebenso ergeben noch 5 ccm einer 0,01- bis 0,02 procentigen Glykoselösung, beim Kochen mit 5 ccm normaler Kalilauge und ein bis zwei Theilen Phenylhydrazin, intensive Gelbfärbung, und beim Uebersättigen mit Essigsäure sofort eine starke gelbe Fällung (SCHWARZ, Chz. 12, R. 220). Dieser ausserordentlichen Empfindlichkeit wegen wird die Osazon-Reaction häufig zum Nachweise des Traubenzuckers im Harne benutzt, in dem sich nach JOLLES (Chz. 18, 1590) noch 0,03 Proc. mit Sicherheit erkennen lassen, wenn man die Lösung, nach einstündigem Kochen, im Wasserbade selbst ganz allmählich erkalten, und hierauf noch 12 bis 14 Stunden ruhig stehen lässt; die Harne der Thierarten, und auch die verschiedener Menschen verhalten sich jedoch hierbei nicht übereinstimmend (JOLLES, Chz. 14, R. 263 und C. 90 b, 610; ROOS, H. 15, 503), namentlich geben manche die Reaction erst nach stattgefundener Klärung. Diese, wie es früher häufig geschah, und neuerdings wieder von LEUCHTER (Chz. 25, R. 148) empfohlen wurde, mittelst Thierkohle zu bewirken, ist nicht rathsam, da Kohle auch Glykose absorbiren kann; geeigneter ist neutrales Bleiacetat oder Magnesiumsulfat, jedenfalls aber soll man die Osazonprobe nur an Harnen anstellen, die von Eiweiss, Nucleoalbumin, Harnsäure, stickstoffhaltigen Bestandtheilen, Phosphaten, Uraten, u. s. f., möglichst befreit sind (JOLLES, Chz. 21, 353 und C. 1901, 915; KOWARSKY, C. 99, 1294; NEUBERG, H. 29, 274; MARGULIES, Chz. 24, R. 301; ESCHBAUM, Chz. 26, R. 141). Sehr zuckerarme Harne müssen nach LAVES zunächst mit Bleiacetat vorsichtig geklärt, und dann im Wasserbade stark eingeengt werden (A. ph. 231, 336); die Anwendung von Bleisalzen hat jedoch besonders in Gegenwart grösserer Mengen anorganischer Salze (z. B. Chlornatrium) stets etwas Bedenkliches an sich, da leicht Bleiglykosat gefällt werden kann.

Zur raschen und sicheren Abscheidung des Osazones sind zahlreiche besondere Vorschriften gegeben worden: Nach LAMANNA (Chz. 21, R. 180) mischt man 10 Tropfen Eisessig, 10 Tropfen Phenylhydrazin, und 10 Tropfen verdünnte Salzsäure, schüttelt mit 5 ccm filtrirtem Harne, bis alles gelöst ist, erwärmt rasch zum Kochen, und taucht sofort in kaltes Wasser; nach KOWARSKY (a. a. O.) fügt man zu 10 Tropfen Eisessig, 5 Tropfen Phenyl-

hydrazin, und 1 ccm gesättigter Kochsalzlösung 3 ccm Harn, und kocht zwei Minuten; nach NEUMANN (C. 99 b, 1033) und MARGULIES (a. a. O.) engt man 5 ccm Harn mit 2 ccm gesättigter Lösung von Natriumacetat in Essigsäure und 2 Tropfen Phenylhydrazin durch eine Minute langes Kochen im Reagensglase auf 3 ccm ein, und lässt langsam abkühlen; nach ESCHBAUM (Chz. 24, R. 121) bringt man in ein Reagensglas je ein erbsengrosses Stückchen salzsaures Phenylhydrazin und krystallisirtes Natriumacetat, setzt den Harn zu, säuert mit einigen Tropfen Essigsäure an, löst durch Schütteln, setzt in ein siedendes Wasserbad, und lässt in diesem völlig erkalten; nach CIPOLLINA endlich (Chz. 25, R. 176) mischt man 1 bis 2 ccm Eisessig mit 5 Tropfen Phenylhydrazin und 4 ccm Harn, erwärmt unter Schütteln eine Minute auf freier Flamme, giebt 4 bis 5 Tropfen Natronlauge vom specifischen Gewichte 1,16 zu, bringt die noch schwach saure Lösung einmal zum Aufwallen, und lässt sie langsam erkalten. In allen diesen Formen tritt die Reaction bei höheren Glykosegehalten (0,5 Proc. und mehr) sofort, bei niedrigen (0,05 bis 0,02 Proc. und weniger) langsamer und allmählich ein; aber selbst bei 0,015 Proc. ist sie noch immer nicht nur scharf und deutlich, sondern auch charakteristisch und entscheidend, vorausgesetzt, dass man gewisse Vorsichtsmaassregeln anwendet (JAKSCH, H. 14, 379 und F. 24, 478; ROSENFELD, C. 88, 1278 und 90, 1030; FRANK, B. 26, R. 412; KISTERMANN, C. 93, 444). Zu diesen gehört hauptsächlich die mikroskopische Prüfung des, erforderlichen Falles aus Alkohol oder aus siedendem Anisol umkrystallisirten Niederschlages, der aus charakteristischen, feinen, spiessigen oder strahligen Krystallen besteht, die häufig zu Büscheln regelmässig radial gruppirter Nadeln angeordnet sind (JOLLES, a. a. O.; HIRSCHL, H. 14, 383; STUDER, C. 89 b, 198), und besonders bei möglichst langsamem Erkalten der gesättigten Lösungen in den ganz unverkennbaren „Garbenbündeln“ glänzender, gelber, gut entwickelter Nädelchen erhalten werden (KOWARSKY, Chz. 23, R. 152; 24, R. 356). Ferner ist der Schmelzpunkt festzustellen, der bei 205 bis 210° liegen muss, andernfalls sind Verwechslungen möglich, z. B. mit Phenylsemicarbazid (Smp. 172°), wie dies JAFFÉ einmal beobachtete (H. 22, 532), oder mit Glykuronsäure. Diese, die (wie oben erwähnt) nach MAYER in kleinen Mengen sehr oft auftritt (Chz. 23, R. 212; H. 29, 256), soll allerdings nach HIRSCHL niemals so schön ausgebildete Krystalle vom Habitus des Phenylglykosazons geben, und ausserdem bei einstündigem Erwärmen

im Wasserbade einen amorphen braunen Niederschlag entstehen lassen; MAYER vermochte aber diese Angaben HIRSCHL's durchaus nicht zu bestätigen, und zeigte, dass thatsächlich eine Phenylhydrazin-Verbindung der Glykuronsäure vom Smp. 200° existirt, die dem Glykosazon zum Verwechseln ähnlich ist.

Erwärmt man 1 ccm Harn mit 0,5 g krystallisirtem Natriumacetat und 2 ccm frisch bereiteter zweiprocentiger Lösung salzsauren, oder noch besser oxalsauren Phenylhydrazins im Reagensglase zum Sieden, fügt sofort 10 ccm zehnprocentige Kali- oder Natronlauge hinzu, und schüttelt fünf- bis sechsmal um, so entsteht bei 1 Proc. Glykosegehalt sofort, bei 0,5 bis 0,005 Proc. binnen 15 bis 30 Minuten, eine schöne, rosenrothe bis stark rothviolette Färbung, deren Träger noch nicht ermittelt ist (RIEGLER, Chz. 24, R. 283; F. 42, 168); ähnliche, ebenfalls höchst empfindliche, schön rosenrothe Färbungen ergeben auch Phenyl- und Naphtyl-Hydrazinsulfosäure (OFFER, C. 1901, 646).

Das Glykose-Diphenylhydrazon (Smp. 161°) ermöglicht ebenfalls einen sehr sicheren Nachweis des Traubenzuckers, insbesondere auch in Gegenwart anderer Zuckerarten, z. B. der Fruktose (FISCHER, B. 23, 805; STAHEL, A. 258, 242). — Nach WOLFF (B. 28, 160) gilt das Nämliche auch für das Glykose-Benzhydrazon, und nach NEUBERG (B. 35, 695) insbesondere für das Glykose-Methylphenyl-Hydrazon.

LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN empfahlen (R. 18, 148), die Glykose durch verdünntes Alkali theilweise in d-Mannose umzusetzen, und diese als d-Mannose-Hydrazon nachzuweisen (s. bei Mannose); abgesehen davon, dass auf diese Weise weniger als mehrere ganze Procente Glykose nicht zu erkennen wären, geschieht aber auch nach SKRAUP und KREMANN (s. oben) diese Umsetzung nicht so leicht und glatt, wie die genannten Forscher annehmen zu sollen glaubten.

Zahlreiche qualitative Reactionen der Glykose beruhen auf der Bildung von Furol bei Zersetzungen; schon die beim Erhitzen von 0,05 mg Glykose in einem 6 bis 7 cm langen Reagensglase entstehende Menge Furol ist in Form der prächtig roth gefärbten Salze des Furoxylidins leicht nachweisbar, indem man sich einer, mit etwas Alkohol versetzten Mischung gleicher Volumen Xylidin und Eisessig bedient (SCHIFF, B. 20, 541; NEUMANN, C. 91b, 264). Nach UDRÁNSZKY (H. 12, 355; 13, 248) kann man sogar noch 0,028 mg Traubenzucker, in einem Tropfen Wasser gelöst, erkennen, wenn man einige Tropfen concentrirte

Schwefelsäure, und etwas alkoholische Xylidin- oder α-Naphtol-Lösung hinzufügt; nach Roos (H. 15, 513) hat man aber hierbei scharf darauf zu achten, dass das α-Naphtol nicht schon für sich mit Schwefelsäure reagire, und wendet es besser in Chloroform gelöst an.

Auf Furolbildung beruht, nach Mylius (H. 11, 492), Udranszky (H. 12, 355) und Kramer (M. 7, 673), auch die sog. Raspail'sche Reaction einer mit Schwefelsäure versetzten Glykoselösung mit gewissen Harzen, Gummiharzen, Oelen u. s. f., sowie die sogen. Pettenkofer'sche Gallen-Reaction (A. 52, 92). Die prachtvoll purpurrothe, ein specifisches Absorptions-Spectrum zeigende Lösung erhält man bei letzterer Reaction am besten, wenn man eine Spur des Zuckers nebst etwas Gallensäure in 1 bis 3 Tropfen einer Mischung löst, die aus 5 Vol. concentrirter Schwefelsäure oder (viel besser!) aus 5 Vol. gewöhnlicher syrupdicker Phosphorsäure und 1 Vol. Wasser besteht, und das Probirrohr durch Eintauchen in siedendes Wasser auf 70 bis 75° erwärmt (Drechsel, J. pr. II, 24, 45 und 27, 424). Glykocholsäure und Taurocholsäure, sowie Elaïn, zeigen die Färbung auch, nicht aber das Absorptionsspectrum (Krasser, M. 7, 679; Schulze, A. 61, 266).

Gleichfalls auf Bildung von Furol pflegte man früher die, zuerst von Reichl (D. 235, 232) und von Ihl (Chz. 9, 231; N. Z. 17, 284 und 304) beobachteten Farbenreactionen zurückzuführen. Kocht man z. B. Glykose mit einigen Cubikcentimetern starker Salzsäure, die nur 1 pro Mille Orcin enthält, so entsteht eine gelbliche bis orangegelbe Färbung, und bei etwas grösserer Concentration der Lösung eine gelbe bis gelbrothe Fällung, die sich in Alkali auflöst und grün fluorescirt; mit concentrirter Salzsäure und alkoholischem Orcin erhält man schon in der Kälte, viel rascher aber beim Erwärmen, eine dunkelgelbe Lösung, die auf Wasserzusatz einen prächtig grünen Niederschlag ausscheidet. Phenol und Salzsäure erzeugt eine violette Färbung, die mit Salpetersäure blutroth, mit Kalilauge oder Ammoniak weingelb wird (Krasser, M. 7, 763); Menthol und concentrirte Schwefelsäure giebt eine gesättigt kirschrothviolette (Leuken, Chz. 10, R. 275); Campher und Schwefelsäure eine rosenrothe (Neitzel, D. Z. 19, 441); Pyrogallol und starke Salzsäure eine hochrothe bis braunrothe; Thymol, Kresol, Guajakol und Brenzcatechin eine zinnoberrothe; alkoholisches β-Naphtol eine gelbgrüne, prachtvoll grün fluorescirende (Ihl, a. a. O.). Von ganz besonderer Empfindlichkeit und Schärfe,

so dass sie selbst in der Kälte noch 0,00001 Proc. Glykose sicher erkennen lässt, ist die Reaction mit α-Naphtol (MOLISCH, M. 7, 198), doch muss die Lösung frisch bereitet sein, da sie sich bei längerem Aufbewahren verändert (PELLET und GIESBERS, S. ind. 56, 582; GAWALOWSKI, F. 38, 20 und N. Z. 42, 36); fügt man z. B. zu 0,5 ccm verdünnter Glykoselösung zwei Tropfen alkoholische α-Naphtollösung von 15 bis 20 Proc., setzt hierauf 1 bis 2 ccm concentrirter Schwefelsäure zu, und schüttelt, so entsteht eine intensiv violette Färbung, die auf Wasserzusatz blauviolett wird, oder bei höherer Concentration eine Fällung, die sich in Alkohol oder Aether mit gelblicher, in Kalilauge mit goldgelber Farbe löst. Die violette bis rothviolette Lösung zeigt im grünen Theile des Spectrums ein scharf abgegrenztes Absorptionsband, das für Furol charakteristisch ist (UDRÁNSZKY, H. 22, 355 und 377; UDRÁNSZKY und BAUMANN, B. 21, 2744). Sind verdünntere Glykoselösungen zu untersuchen, so thut man nach PELLET besser, in ein Probeglas zuerst 2,5 ccm concentrirter Schwefelsäure einzufüllen, und erst dann 1 ccm der Flüssigkeit, und schliesslich 2 bis 3 Tropfen frisch bereiteter dreiprocentiger alkoholischer α-Naphtol-Lösung einzufügen (Bl. Ass. 20, 1266). Für stark verdünnte Glykoselösung räth MOLISCH (Chz. 11, R. 52), festes α-Naphtol anzuwenden, und die Schwefelsäure durch starke Salzsäure (am besten heisse) zu ersetzen, da mit ersterer auch andere Substanzen reagiren, z. B. Pepton, Albumin und Caseïn (SEEGEN, C. 87, 109; LEUKEN, Chz. 10, R. 275), während nur die aus Zuckerarten entstehenden Farbstoffe in letzterer ganz unlöslich sind (MOLISCH, a. a. O.). Mit Phloroglucin und Salzsäure reagirt Glykose nicht in analoger Weise (WHEELER und TOLLENS, Z. 39, 848), ebenso wenig mit Orcin und Salzsäure (SALKOWSKI, H. 27, 507), oder mit Resorcin und Salzsäure, auch nicht beim Erwärmen (SELIWANOFF, B. 20, 181; MICHAEL und RYDER, Am. 9, 130); auf die Färbung der mit Resorcin und Salzsäure behandelten Lösung beim nachträglichen Kochen mit FEHLING'scher Flüssigkeit (FISCHER und JENNINGS, B. 27, 1359) ist bereits hingewiesen worden. Dass die oben erwähnten Farbstoffe aus Zersetzungsproducten des Zuckers gebildet werden, beobachtete zuerst TOLLENS (Chz. 11, 77; C. 87, 239), indem er wahrnahm, dass der, aus 500 g Zucker entstehende Humus 150 g Phenol zu einem harten, zähen, braunschwarzen Harze zu binden vermochte; nach IHL (N. Z. 17, 284), namentlich aber nach NEUBERG (H. 31, 572), handelt es sich fraglos um Verbindungen der Phenole mit Humusstoffen, und

die Annahme von UDRÁNSZKY (H. 12, 377), dass das in diesen enthaltene Furol die Hauptrolle spiele, ist nicht haltbar.

Eine scharfe Reaction auf Glykose ist ihre Abscheidung in Form der Benzoylverbindung (BAUMANN, B. 19, 3220); noch 1 bis 2 mg Traubenzucker geben, in 100 ccm Wasser gelöst, mit 2 ccm Benzoylchlorid versetzt, und mit Natronlauge geschüttelt, einen deutlichen, flockigen, hauptsächlich aus Tetrabenzoat bestehenden Niederschlag. Suspendirt man diesen in einigen Tropfen Wasser, und fügt etwas concentrirte Schwefelsäure, und einige Tropfen alkoholischen α-Naphtoles zu, so wird die Lösung rothviolett und zeigt das charakteristische Spectrum (UDRÁNSZKY, a. a. O.); nach BAISCH (H. 17, 339) kann man das fein zerriebene Benzoat auch in eine auf -5^0 gekühlte Lösung eintragen, die in 300 ccm absoluten Alkohols 7,5 g Natrium enthält, worauf man nach 20 bis 40 Minuten mit verdünnter Schwefelsäure sättigt, die Benzoësäure mit Aether auszieht, das Natriumsulfat durch Eindampfen und Alkoholzusatz entfernt, und die gelöste Glykose noch durch das Osazon oder Diphenylhydrazon, bei grösseren Mengen auch durch Vergährung charakterisirt. Aus Harn erfolgt die Abscheidung des Benzoates oft nur schwierig, und jedenfalls nicht quantitativ (REINBOLD, Pf. 91, 35).

Indigo wird beim Kochen mit einer schwach alkalischen Glykoselösung zu Indigweiss reducirt (MULDER, F. 1, 96; NEUBAUER, F. 1, 220), besonders leicht, wenn man etwas Glycerin zusetzt (PRUDHOMME, D. 229, 547); ebenso wird Lackmus entfärbt (VOGEL, Pharm. Jahrb. 1862), desgleichen Alizarinblau (GRAEBE, B. 11, 522), verdünnte Safraninlösung (CRISMER, C. 88, 1510), und Methylenblau (WOHL, Z. 38, 347; WENDER, Chz. 17, R. 228; LAZARUS, C. 95b, 949; FRÖHLICH, C. 98b, 66); letzteres Reagens wird häufig zur Untersuchung von Harn benutzt, ist aber, auch wenn Klärung mit Bleiacetat oder Bleiessig vorausging, nicht zuverlässig, da andere organische Substanzen es ebenfalls entfärben (FRÖHLICH, Chz. 22, R. 45; SCHNEIDER, C. 99b, 267). Pikrinsäure wird durch alkalische Glykoselösung zu Pikraminsäure reducirt, deren blutrothe Farbe auch noch bei grosser Verdünnung deutlich hervortritt (BRAUN, F. 4, 185); nach THIERY sind 0,012 Proc. Traubenzucker noch scharf, 0,004 Proc. noch ausreichend zu erkennen, wenn man 5 ccm der zu prüfenden Lösung mit 5 ccm kalt gesättigter Sodalösung und 2 ccm kalt gesättigter Pikrinsäurelösung aufkocht, wobei hinter einander gelbe, orangegelbe, rubinrothe, carmoisinrothe und tief dunkelrothe Färbungen auftreten; GUIL-

LAUME-GENTIL zufolge (C. 93b, 338) färbt sich aber häufig die alkalische Pikrinsäurelösung schon von selbst röthlich, auch wirken z. B. bei Harnanalysen Kreatinin, Aceton, Harnsäure u. s. f. störend, besonders in der Wärme. Alkalische Orthonitrophenyl-Propiolsäure-Lösung wird durch Glykose in Indigoblau verwandelt (BAEYER, B. 14, 1741); kocht man z. B. 5 ccm einer halbprocentigen Lösung der Säure in einprocentiger Natronlauge mit etwas Wasser und zehn Tropfen eines diabetischen Harnes nur 15 Secunden auf, so entsteht, falls dieser 0,5 Proc. Glykose enthält, sofort eine intensiv dunkelblaue Färbung (HOPPE-SEYLER, H. 17, 13; QUIRINI, C. 94b, 453; JOLLES, Chz. 20, 133; TEUSCH, C. 1900, 354), die beim Schütteln mit Chloroform in dieses übergeht (RUINI, G. 31, 445). Nach WOLFSON (Chz. 24, R. 291), der das Reagens auch gebrauchsfertig zu Tabletten comprimirt anwendet, giebt Harn mit 3 Proc. Glykose sofort einen Niederschlag von Indigo, solcher mit 1 bis 2 Proc. lässt ihn erst beim Stehen ausfallen, bei 0,5 Proc. tritt deutliche, bei unter 0,5 Proc. mattere Blaufärbung ein, und bei 0,1 bis 0,05 Proc. ist oft nur ein blauer Ring sichtbar. Die Empfindlichkeitsgrenze dieser Methode liegt nach GEBHARDT bei 0,03 Proc. (Chz. 25, R. 20), da aber Glykuronsäure, Kreatinin und andere Harnbestandtheile störend wirken, kommt ihr im Allgemeinen nur ein orientirender Werth zu (JOLLES, C. 95, 176; RUINI, C. 1902, 72; ARNOLD und BEHRENS, C. 1902b, 232). Eine alkalische Traubenzuckerlösung, mit Diazokörpern erwärmt, giebt intensiv dunkelrothe Färbung (BAMBERGER und WULZ, B. 24, 2793); beim Erwärmen mit Phenol, Nitrosodimethylanilin und etwas Zinkstaub bildet sich Phenolblau (MÖHLAU, B. 16, 2851), beim Erwärmen mit Roshydrazin ein graugelber Farbstoff (ZIEGLER, B. 20, 1557), beim Erwärmen mit salpetersaurem Brucin eine anfangs gelbe, dann prächtig blaue Färbung (LINDO, Z. 28, 1067). Nitroalizarin wird zu β-Amidoalizarin reducirt (BRUNNER und CHUARD, B. 18, 445), Nitroprussidnatrium zu einer orangegelben bis tiefbraunen Substanz, deren intensiv gelbrothe Lösung noch bei 0,1 Proc. Glykose deutlich zu erkennen ist (ROSENBACH, C. 92, 966). Sehr charakteristisch ist das Verhalten zu Diazobenzolsulfosäure: setzt man der Zuckerlösung eine frisch bereitete Lösung von einem Theile der krystallisirten Säure in 60 Theilen kalten Wassers und etwas Natronlauge zu, und fügt einige Körnchen Natriumamalgam bei, so entsteht in der Kälte nach 10 bis 20 Minuten, beim Erwärmen sogleich, eine rothviolette bis tief kirschrothe, bläulich schimmernde

Lösung (PENZOLDT und FISCHER, B. 16, 657); ihr Spectrum zeigt im Grünen ein scharfes Band, und besitzt zwei Absorptionsmaxima, das erste schwächere ganz nahe der Linie *D*, das zweite stärkere kurz vor *G* (PETRI, H. 8, 291). Die Reaction, die sehr scharf ist, und noch bei 0,1 Glykosegehalt eintritt, gelingt nicht, wenn man das Alkali oder das Reductionsmittel weglässt, oder statt Natronlauge Ammoniak anwendet (GRIESS, B. 21, 1832). Die für einfachere Aldehyde charakteristische Reaction SCHIFF's (A. 140, 131), — rothviolette Färbung einer kalten, durch schweflige Säure entfärbten Fuchsinlösung —, giebt die Glykose nach TIEMANN (B. 14, 791) und SCHMIDT (B. 14, 1848) nicht; nach VILLIERS und FAYOLLE (C. r. 119, 75; Z. 44, 1051) tritt zwar Röthung ein, aber nur dann, wenn man eine ohne jeden Ueberschuss schwefliger Säure allmählich entfärbte, und unter Luftabschluss aufbewahrte Fuchsinlösung anwendet. Die Glykose verbindet sich nicht mit Brenztraubensäure und *β*-Naphtylamin (DOEBNER, B. 27, 354), giebt, abweichend von vielen anderen aliphatischen und aromatischen Aldehyden, keine Gelbfärbung mit Diamidophenol (MANGET und MARION, C. 1903b, 219), und reagirt nicht mit Phenylcyanat, sondern bildet damit nur Diphenylharnstoff (TESMER, B. 18, 972).

Viele zum qualitativen Nachweise der Glykose dienenden Verfahren beruhen auf der Reduction von Metallsalzen. Die Thatsache, dass Kupfersalze, insbesondere Kupfervitriol, in alkalischer Lösung, von Glykose unter Ausscheidung von rothem Kupferoxydul reducirt werden, wurde zuerst von BECQUEREL gefunden (A. ch. II, 47, 15), aber erst TROMMER (A. 39, 360) studirte sie auf Veranlassung MITSCHERLICH's 1841 näher; er entdeckte die ausserordentliche Empfindlichkeit der Reaction, und gab an, dass 0,00001 Theile Glykose noch durch den rothen Niederschlag, 0,000001 Theile durch die beim Halten gegen das Licht sichtbare rothe Färbung nachgewiesen werden können. Wendet man auf 1 Mol. Traubenzucker 4 Mol. Kupfervitriol und 40 Mol. Alkali an, so lässt sich bei 100° in 1 ccm Glykoselösung noch 0,025 mg Glykose nachweisen (MÜLLER und HAGEN, Pf. 23, 221), und bei 60° noch 0,33 mg in 5 ccm; bei 20° tritt die Reaction noch in 1 ccm einer $^1/_{10}$ procentigen Glykoselösung ein, während NEUBAUER (F. 1, 378) 0,2 mg, MALY (F. 10, 383) 1 mg, SEEGEN (C. 75, 223) 0,3 mg in 5 ccm als äusserste Grenze bezeichnet hatten. Benutzt man zum Nachweise der Glykose ein Gemenge gleicher Volumina zweier Lösungen, deren eine 34,65 g Kupfer-

vitriol, die andere 173 g Seignettesalz und 600 ccm Natronlauge vom specifischen Gewichte 1,2 im Liter enthält, so zeigt sich bei 100° ein Gehalt von 0,000 008 33 g Glykose in 1 ccm Wasser noch leicht und sicher, während bei 20° die Empfindlichkeit nur gering ist (MÜLLER und HAGEN; JASTROWITZ, C. 91 b, 263). Dass Lösungen, die als Alkali ausschliesslich Natrium enthalten, von Glykose nicht reducirt werden, wie z. B. MAUMENÉ behauptete (J. fabr. 27, 29; C. r. 100, 803), bestreiten andere Forscher, z. B. GLENDINNING (C. 95 b, 590) und SCHAER (F. 42, 1) auf das Bestimmteste.

Was den Nachweis von Traubenzucker im Harne mittelst der TROMMER'schen Probe anbelangt, so ist zu bemerken, dass trotz deren grosser Empfindlichkeit die Resultate dennoch oft vieldeutig ausfallen, und daher beträchtliche Irrthümer entstehen, ja auch Glykosemengen bis 0,24 Proc. vorgetäuscht werden können (JOLLES, C. 95, 175). Der Grund hiervon liegt darin, dass einerseits die Gegenwart gewisser Stoffe, z. B. der Harnsäure, der Harn- und Gallen-Farbstoffe, des Kreatins, des Kreatinins, des Albumins, der Albumosen und Peptone, der Ammoniumsalze u. s. f., sowie jene vieler Arzneimittel (z. B. Chloral, Salicylsäure, Salol, Phenacetin, Antipyrin, Antifebrin, Sulfonal, Chrysophansäure u. s. f.) die Abscheidung des Kupferoxyduls hindert bezw. fördert, und zwar ersteres zuweilen selbst dann, wenn ganz beträchtliche Mengen Glykose vorhanden sind (VULPIUS, C. 92, 340; WENDER, C. 94, 306; GRIMBERT, J. ph. V, 25, 421; JOLLES, Chz. 18, 1590; GRIGGI, Chz. 19, R. 29 und C. 95 b, 322; LAFON, C. r. 120, 933; VADAM, Chz. 23, R. 62; LONG, Am. 22, 309; EURY, Bl. III, 23, 41; CIPOLLINA, Chz. 25, R. 221); andererseits wieder erzeugen manche Substanzen, z. B. die meisten Xanthinkörper, Niederschläge, die aus Kupferverbindungen und nicht aus Kupferoxydul bestehen (DRECHSEL, B. 25, 2454 und H. 21, 68; KRÜGER, H. 18, 351; BALKE, J. pr. II, 47, 537). In manchen Fällen gelingt es, wenn man den Harn bis zur völligen Entfärbung über Blutkohle filtrirt, und diese dann auswäscht, alle (?) Glykose in den Waschwässern zu concentriren, während die übrigen Stoffe von der Kohle zurückgehalten werden (SEEGEN, C. 93, 136; ANDRES, Chz. 21, R. 250); in anderen zieht man es vor, den Traubenzucker zunächst mittelst Alkohol und Kalilauge (oder Barythydrat), mittelst Kupfersulfat und Natronlauge, oder mittelst ammoniakalischen Bleiessigs auszufällen (BENCE-JONES, J. pr. I, 15, 246; SALKOWSKI, H. 3, 79; BÖDEKER, A. 117, 111); in noch anderen endlich muss man zu

weiteren bestätigenden Reactionen greifen. Häufig lässt sich die störende Wirkung reducirender Nebenstoffe durch starke (fünf- bis zehnfache) Verdünnung beseitigen, die deren Einfluss fast unmerklich macht (ZEHUISSEN, C. 95, 364). Liegen sehr salzreiche Harne vor, so empfiehlt FOCKE (Chz. 18, R. 197), zunächst 10 g mit 5 g Kupfersulfatlösung (1 : 9) aufzukochen, zum völlig erkalteten Filtrate 2 g Sodalösung (1:9) zu setzen, nach dem Umschütteln absetzen zu lassen, hierauf einige Tropfen dieser Flüssigkeit zu einem heissen Gemische aus einem Theile FEHLING'scher Lösung mit einem Theile Wasser zu fügen, und aufzukochen.

An Stelle der TROMMER'schen sind auch noch andere Kupferlösungen zum gleichen Zwecke vorgeschlagen worden; an Zuverlässigkeit für den Nachweis selbst geringer Spuren von Glykose erreicht nach OST (Chz. 19, 1830) keine unter ihnen das sog. kupferärmere Reagens OST's (s. unten). JCERY (A. ch. IV, 5, 394) benutzte eine Lösung von Kupfervitriol in viel concentrirter Kalilauge, deren tiefblaue Farbe während des Kochens mit etwa drei Volumen der zu untersuchenden Flüssigkeit, bei Anwesenheit von Traubenzucker binnen einigen Minuten schön violettroth wird. CAMPANI (F. 11, 321) verwendet einige Cubikcentimeter eines Gemisches von concentrirtem Bleiessig und verdünnter Kupferacetatlösung, mit dem Gelbfärbung, oder Bildung eines gelben Niederschlages eintritt. BARFOËD (F. 12, 27) gebraucht eine Lösung von einem Theile krystallisirten neutralen Kupferacetates in 15 Theilen Wasser, von der 200 ccm mit 5 ccm Essigsäure von 38 Proc. versetzt sind, mittelst derer MÜLLER und HAGEN (Pf. 22, 325) noch $^1/_{128}$ Proc. Glykose bei zwölfstündigem Stehen der Lösung bei 45° nachwiesen. Beim Kochen bildet das essigsaure Kupfer basische Salze, und das dabei frei werdende Kupferoxyd oxydirt den Traubenzucker (HERZFELD, N. Z. 3, 165); das essigsaure Kupfer lässt sich nicht durch ameisensaures Kupfer ersetzen (MÜLLER, D. 229, 99). Eine Kupferlösung, die schon in der Kälte reducirt wird, erhält man nach BECQUEREL (A. ch. II, 47, 15), wenn man eine Lösung von 6,25 g Kupfervitriol in 50 ccm Wasser, unter starkem Rühren in 100 ccm Natronlauge vom specifischen Gewichte 1,20 eingiesst, so dass alles gelöst bleibt; KRANTZ (J. ph. III, 13, 363) empfiehlt zu demselben Zwecke eine Lösung von 2 g Kupfervitriol und 4 g festen Aetzkalis in 600 ccm Wassers, GAWALOWSKI eine Lösung von Kupferammoniumtartrat. Sehr empfindlich sind nach SJOLLEMA (Chz. 21, 739) auch Flüssigkeiten, die 100 ccm zehnprocentiger Kupfersulfatlösung nebst 30 ccm zehnprocentiger Ammoniaklösung,

oder 100 ccm fünfprocentiger Kupferacetatlösung nebst etwas Essigsäure und 30 ccm zehnprocentiger Ammoniaklösung enthalten, doch darf kein überschüssiges Ammoniak vorhanden sein, und Trübung erst auf Zusatz von 10 Vol. Wasser erfolgen; versetzt man 2 ccm einer Glykoselösung mit 0,5 ccm dieser Reagentien, so tritt bei 0,5 Proc. Glykosegehalt sofort, bei 0,25 bis 0,115 Proc. allmählich, Trübung und Ausfällung eines voluminösen Niederschlages ein.

Polacci schlägt vor, frisch gefälltes Eisenhydroxyd in verdünnter Natronlauge zu suspendiren, die bei der Reduction entstehende Eisenverbindung in verdünnter Schwefelsäure zu lösen, und das Eisen mit Ferrocyankalium nachzuweisen, eine Reaction, die nach Mazzara (G. 1878, 781) für Glykose nicht charakteristisch genug ist. Löwenthal (J. pr. I, 73, 71) verwendet ein klares Gemisch von Eisenchlorid mit Soda und Natriumtartrat, das sich beim Kochen mit Traubenzucker dunkel färbt, und einen starken braunen Niederchlag giebt; Marson (J. ph. V, 16, 306) empfiehlt, mit einer alkalischen Ferrosulfat-Lösung aufzukochen, wobei eine dunkelgrüne, allmählich schwarz werdende Färbung bezw. Fällung auftritt; Landwehr (B. 19, 2726) räth, einen Ueberschuss der verdünnten Zuckerlösung mit einer Lösung von zwei Tropfen zehnprocentigen Eisenchlorides in 60 ccm Wasser zusammenzubringen, und die, besonders in einer weissen Porcellanschale, deutlich hervortretende schwefelgelbe Färbung zu beobachten.

Probeflüssigkeiten, bestehend aus 50 ccm zehnprocentiger Sodalösung, 50 ccm fünfprocentiger Seignettesalzlösung, und 10 ccm einprocentiger Nickelsulfat- oder Kobaltnitrat-Lösung, die apfelgrün bezw. himmelblau, und nach dem Kochen mit Glykose canariengelb bezw. smaragdgrün sind, empfahl Sollmann als sehr beständig und empfindlich, wenngleich nicht als charakteristisch (Chz. 25, R. 157 und 209). Nach Duyk (Bl. B. 15, 267) giebt eine Flüssigkeit, enthaltend 25 ccm 20 procentiger Nickelsulfat-Lösung, 3 g Weinsäure, 25 ccm Natronlauge vom specifischen Gewichte 1,33, und 50 ccm Wasser, die hellgrün und sehr haltbar ist, beim Aufkochen mit Glykose sofort einen schweren, rothbraunen bis schwarzen Niederschlag von Nickelsuboxyd, während eine analoge Kobalt-haltige Lösung nicht verändert wird.

Nach Francqi (Z. 16, 500) benutzt man die, schon von Böttger (J. pr. I, 51, 431; Z. 7, 257) entdeckte Ausfällung von metallischem Wismuth aus einer Probeflüssigkeit, die man erhält, indem man eine Lösung von Wismuthnitrat mit viel Aetzkali

erwärmt, und dann langsam Weinsäure zusetzt, bis die entstandene Fällung wieder gelöst ist. Wie BRÜCKE (W. 1875, 6) angiebt, kann man noch 0,01 Proc. Glykose nachweisen, wenn man der betreffenden Flüssigkeit $^1/_2$ Vol. starker Natronlauge zusetzt, gut schüttelt, eine Spur basisches Wismuthnitrat zugiebt, und dann aufkocht. Nach DUDLEY (F. 20, 1) verfährt man am besten so, dass man basisches Wismuthnitrat in möglichst wenig reiner Salpetersäure auflöst, die gleiche Menge Essigsäure zufügt, auf das acht- bis zehnfache Volum verdünnt, und der, mit Natronlauge stark alkalisch gemachten, siedenden Glykoselösung ein bis zwei Tropfen dieser Flüssigkeit beimischt; bei sehr verdünnter Zuckerlösung muss man längere Zeit im Kochen erhalten. ALMÉN (C. 89 b, 516) empfiehlt eine Lösung von 2 g Wismuthsubnitrat und 4 g Seignettesalz in 100 g Kalilauge von 1,33 specifischem Gewichte, MÉHU (J. ph. V, 16, 145) eine zu einem Liter aufgefüllte Lösung von 15,3 g Subnitrat, 30 g Weinsäure, und 80 g Natronhydrat, NYLANDER (H. 8, 175) eine Lösung von 2 g Subnitrat und 4 g Seignettesalz in 100 g Natronlauge von 8 Proc.; nach eintägigem Stehen über Glaswolle filtrirt, soll diese letztere Lösung Jahre lang unverändert haltbar bleiben, und sich deshalb, und in Folge ihrer grossen Empfindlichkeit, besonders zur Prüfung des Harnes eignen. In der That entsteht auf Zusatz von 0,1 Vol. noch bei 0,2 Proc. Glykose ein starker dunkelgrauer Niederschlag, bei 0,1 Proc. noch eine graue Fällung (AMBÜHL, C. 92, 723), und noch bei 0,03 bis 0,025 Proc., ja selbst bei 0,01 Proc. eine Bräunung, die besonders deutlich hervortritt, wenn man etwa zwei Minuten im Salzbade kocht, und erst nach völligem Erkalten beobachtet (JOLLES, Chz. 14, R. 263; HEINEBUSCH, C. 94 b, 115; GAWALOWSKI, a. a. O.). In Gegenwart von Albumin, Nucleïn, Glykuronsäure-Derivaten, u. s. f., wird aber die NYLANDER'sche Lösung ebenfalls reducirt, selbst wenn Glykose gänzlich fehlt und mittelst Phenylhydrazin nicht nachgewiesen werden kann (STUDER, C. 89 b, 199; BUCHNER, C. 95, 236; SÜSS, C. 95 b, 844); nach KISTERMANN (C. 93, 444) ist daher auch die Wismuthreaction hauptsächlich nur von negativem Werthe, d. h. ihr Ausbleiben schliesst die Anwesenheit von Traubenzucker aus, während ihr Eintritt nur dann derartig erfolgt, dass er sicher dem Traubenzucker zuzuschreiben ist, wenn mindestens 0,3 Proc. Glykose im Harne vorhanden sind (JOLLES, C. 95, 175). — Erwähnt sei noch, dass eine schwach alkalische glycerinhaltige Lösung von Kupfer und Wismuth, die man mit der vier- bis fünffachen Menge reiner

Glykose versetzt, beim Stehen in der Kälte ausschliesslich Kupferoxyd fallen lässt, während Wismuth erst beim Kochen ausgeschieden wird, und zwar als völlig reiner metallischer Schlamm (Löwe, F. 22, 498).

Tollens (B. 15, 1635 und 1828; Z. 32, 710) verwendet zum Nachweise der Glykose ein jedesmal frisch zu bereitendes Gemisch gleicher Gewichte zweier, getrennt aufzubewahrender Lösungen von je einem Theile Silbernitrat bezw. Aetznatron in zehn Theilen Wasser, dem man tropfenweise Ammoniak bis zur völligen Auflösung des Silberoxydes zusetzt. Bei einer Verdünnung von einem Theil Glykose auf 1000 Theile Wasser bringt diese Lösung schon in der Kälte binnen einer Viertelstunde starke Reduction hervor, und zwar unter Bildung eines Silberspiegels; aber selbst bei der Verdünnung 1:100000 tritt binnen zwei Tagen noch schwache Reduction ein. In der Wärme ist die Reaction noch empfindlicher, doch ist hier Vorsicht nöthig, da sich Knallsilber bilden kann (Salkowski, B. 15, 1738); aus diesem Grunde soll man auch die fertige Lösung nicht länger als einige Tage, und wo möglich im Dunkeln, aufbewahren, auch sie nicht an offener Luft verdampfen oder kochen (Tollens, a. a. O.). Bemerkt sei, dass, neben sehr vielen anderen Stoffen, auch schon Glycerin die nämliche Reduction und Spiegelbildung verursacht (Palmieri, G. 1882, 206; Kiliani, B. 16, 2414).

Versetzt man fünf Tropfen einer Glykoselösung mit fünf Tropfen einer Goldchlorid-Lösung von 0,001 Proc. und fünf Tropfen fünfprocentiger Kalilauge, und kocht auf, so tritt nach dem Abkühlen eine prächtig violette Färbung ein, die noch 0,0001 Proc. Traubenzucker mit aller Schärfe zu erkennen gestattet (Agostini, J. ph. V, 14, 464).

Nach Heinrich (Z. 28, 673) lässt sich noch 0,025 Proc. Glykose auffinden, wenn man zu einer kalten Lösung ein gleiches Volumen einer Probeflüssigkeit setzt, die im Liter 25 g Jodkalium, 18 g ganz reines und trockenes Quecksilberjodid, und 10 g Aetzkali enthält, wobei ein grüngelber Niederschlag (Jodidjodür?) gefällt wird. Ausserordentlich empfindlich ist auch die Reaction mit einer stark alkalischen Lösung von fertigem Kaliumquecksilberjodid, die einen weissgelben, jedoch bald nachdunkelnden Niederschlag erzeugt, der bei Zugabe von Cyankalium sofort schwarz wird (Crismer, Chz. 13, R. 198).

Auf Zusatz ammoniakalischen Bleiessigs zu Glykoselösung (noch von 0,1 Proc.) entsteht eine weisse Fällung, die sich lang-

sam beim allmählichen Erwärmen, rascher beim Kochen, schön purpurroth färbt (SCHMIDT, A. 109, 102; RUBNER, C. 85, 21). Ein Körnchen einer Schmelze aus 45 Theilen Ammoniumnitrat und 34 Theilen fein gepulvertem Bleinitrat, der noch 21 Theile Bleioxyd zugesetzt sind, ergiebt noch mit 0,005 g Traubenzucker eine intensiv kirschrothe Färbung (PLESSY, S. ind. 34, 410).

Erwärmt man einen Theil nicht zu verdünnte Glykoselösung mit einem Theil wässeriger zehnprocentiger Lösung neutralen molybdänsauren Ammoniums im Wasserbade auf 100°, und lässt dann in einem mit Watte verstopften Gläschen ruhig stehen, so macht sich nach 25 bis 30 Minuten eine schöne blaue Färbung bemerklich (MASCHKE, F. 12, 384; GAWALOWSKI, F. 38, 20 und N. Z. 42, 36). Nach VENTRE (Bl. Ass. 19, 1475) soll diese bei 0,0001 Proc. noch intensiv, bei 0,000 01 Proc. deutlich, und bei 0,000 001 Proc. merklich hervortreten, wenn man 10 ccm der Glykoselösung mit 12 Tropfen concentrirter Schwefelsäure, 20 Tropfen gesättigter Ammoniummolybdat-Lösung, und 5 Tropfen einer Mischung gleicher Theile Alkohol und Nitrobenzol drei Minuten kocht.

Zum mikrochemischen Nachweise von Glykose in der Pflanze bedient man sich, da das Verhalten gegen Glycerin oder absoluten Alkohol nach KRAUS (1877) keine bestimmte Diagnose gestattet, in der Regel der von SACHS empfohlenen Kupferreaction, die jedoch nach BRUKNER und JAENSCH (Z. 47, 757) in diesem Falle wenig empfindlich und recht unzuverlässig ist. Nach MOLISCH lässt sich häufig die Reaction mit α-Naphtol oder Thymol benutzen (M. 7, 198), nach SEELIG die auch bei physiologischen und pathologischen Untersuchungen sehr brauchbare Phenylhydrazin-Probe (C. 96 b, 200 und 1064); das Glykosazon kann direct mikroskopisch erkannt und identificirt werden (wobei man sich aber vor Verwechselungen besonders sorgfältig zu hüten hat). SENFT (C. 1902 b, 663) empfiehlt hierzu, auf dem Objectträger je einen Tropfen zehnprocentiger Glycerinlösung von Phenylhydrazin-Chlorhydrat und Natriumacetat zu mischen, den Schnitt einzulegen, sammt dem Deckglase 30 Minuten im Wasserbade zu erwärmen, und das beim Abkühlen krystallisirende Osazon mikroskopisch zu identificiren (s. oben).

b) Glykose allein, quantitativ.

Polarisationsmethode. Die quantitative Bestimmung der Glykose in Lösungen, die keine anderen optisch-activen Substanzen

enthalten, kann, sobald die Birotation beseitigt ist, — am besten nach TREY (Z. Ph. 22, 441) mittelst etwas Ammoniak oder Soda —, auf polarimetrischem Wege geschehen, und es lässt sich hierzu ein Saccharimeter mit Quarzkeilcompensation, oder ein Polaristrobometer mit Kreisgradtheilung benutzen. Mittelst der beiden, bereits oben erwähnten Interpolationsformeln, die unter Berücksichtigung der veränderlichen specifischen Drehung berechnet wurden, hat LANDOLT eine Tabelle aufgestellt, der beispielsweise folgende Werthe entlehnt sind ($l = 2$ dm, $t = 20^{\circ}$, Strahl D):

Drehungswinkel für $l = 2$ dm, Strahl D	Gramme Glykoseanhydrid in 100 g Lösung	Gramme Glykoseanhydrid in 100 ccm Lösung
1°	0,93	0,94
5°	4,62	4,72
10°	9,09	9,43
15°	13,40	14,11
20°	17,54	18,78
25°	21,53	23,42
30°	25,35	28,04
35°	29,02	32,64
40°	32,52	37,21

Benutzt man ein SOLEIL-SCHEIBLER'sches, oder ein Halbschatteninstrument, so ist zu berücksichtigen, dass 1° eines solchen 0,3448° $\pm$ 0,0008 Kreisgraden entspricht (LANDOLT, Z. 38, 31), und für $l = 2$ dm bei mittlerer Concentration 0,328 g Glykoseanhydrid in 100 ccm Lösung anzeigt; nach RIMBACH (B. 27, 2282) ist für $c = 10$ bis 25, und für Natrium-, Gas-, Petroleum-, und durch Kaliumbichromat gesichtetes Auerlicht, 1° Ventzke = 0,3440 Kreisgraden zu setzen; die von GRIMBERT (J. ph. V, 26, 253) angegebenen Werthe von 0,2065, 0,2060 und 0,2056 für $c = 1$, 5, und 10 sind zu niedrig. Um die gefundenen Zahlen auf Traubenzucker-Hydrat umzurechnen, hat man sie um ein Zehntel ihres Betrages zu erhöhen.

Optische Harnanalysen stellte, nach einem Vorschlage von BIOT (C. r. 11, 1028), zuerst LESPIAU an (C. r. 26, 305); in neuerer Zeit empfahl sie hauptsächlich LANDOLPH (C. r. 125, 612), und YVON construirte einen zu ihrer Vornahme besonders geeigneten Halbschatten-Apparat (C. 1900, 444). Sie sind aber in der Regel wenig zuverlässig, theils weil fremde drehende Substanzen (namentlich auch gewisse Arzneistoffe) zugegen sein

können, theils weil die Gegenwart dieser, oder auch anderer Stoffe, die Rotation der Glykose nicht selten störend beeinflusst, ganz aufhebt, ja zuweilen, wie nach PORCHER (Bioch. 1, 101) häufig bei normalem Pferdeharn, in Linksdrehung verwandelt; Klärungen mit Bleiessig dürfen in solchen Fällen nicht vorgenommen werden, da es erwiesen ist, dass hierbei der Traubenzucker zuweilen mit niedergerissen wird, und dass er auch unter Umständen (je nach der Reaction des Harnes) eine Veränderung seiner Rotation erleiden kann (PELLET, C. 99 b, 574); der von PELLET und auch von SCHOORL (C. 1900, 318) empfohlene Bleizucker reicht aber nach PATEIN und DUFAU nicht aus, um linksdrehende Albuminate und Peptone niederzuschlagen, und man bedient sich daher am besten des Quecksilbernitrates, dessen Ueberschuss mittelst Zinkpulvers abgeschieden wird (J. ph. VI, 10, 433). Längeres Erwärmen der zu polarisirenden Lösungen an der Luft ist zu vermeiden, da es unter Umständen Zersetzungen veranlasst, und die Rotation vermindert; alkoholischen Lösungen soll man keinesfalls Bleiessig zusetzen, da hierbei, nach Angabe verschiedener Forscher, Glykose ausgefällt werden kann.

Brechungsquotienten - Methode. Sobald es feststeht, dass der in einer Lösung vorhandene Zucker allein d-Glykose ist, kann seine Menge auch durch Feststellung des Brechungsquotienten ermittelt werden, wozu bei Benutzung von PULFRICH's Refractometer 5 ccm, bei der von ABBE's Refractometer nur ein bis zwei Tropfen Lösung nöthig sind. Einer von STOLLE (Z. 51, 474) aufgestellten Tabelle sind folgende, für Natriumlicht und $t = 17{,}5^0$ gültige Werthe des Coëfficienten n entnommen:

Proc. Glykose:	0	1	2	3	4	5
n :	1,33310,	1,33467,	1,33639,	1,33759,	1,33819,	1,34030
Proc. Glykose:	6	7	8	9	10	11
n :	1,34180,	1,34330,	1,34482,	1,34634,	1,34786,	1,34949
Proc. Glykose:	12	13	14	15	16	17
n :	1,34949,	1,35092,	1,35247,	1,35401,	1,35555,	1,35713
Proc. Glykose:	18	19	20	21	22	23
n :	1,36030,	1,36191,	1,36355,	1,36516,	1,36679,	1,36859
Proc. Glykose:	24	25				
n :	1,37005,	1,37169.				

Einen Eintauch-Refractometer zur Bestimmung der Brechungsquotienten, der besonders für die Prüfung diabetischer Harne geeignet sein soll, construirte GROBER (C. 1900, 626).

Gährungsmethode. Der Gehalt relativ reiner Glykoselösungen lässt sich auch bemessen, indem man sie der alkoholischen Gährung unterwirft, und, sobald diese vollendet ist, die Menge der entwickelten Kohlensäure, oder die des entstandenen Alkohols bestimmt. Einige Forscher ziehen die erstere, Andere, z. B. TOLLENS (A. 233, 196), die letztere Methode vor; 1 g Glykoseanhydrid entspricht nach PASTEUR 0,4665 g, nach DRAGENDORFF 0,4888 g Kohlensäure, oder, nach PASTEUR, 0,4814 g Alkohol. Nach TOLLENS fügt man zu 50 bis 100 ccm der zu prüfenden Zuckerlösung 2 bis 3 ccm frischen, ausgewaschenen Hefebrei, und lässt einige Tage bei 20 bis 30° stehen; handelt es sich nicht um Fruchtsäfte oder dergl., so muss man 40 ccm einer Nährlösung zusetzen, die durch kurzes Kochen von 20 g Hefebrei mit 50 ccm Wasser bereitet wird, denn ohne Nährstoffe vermag die Hefe nicht zu gedeihen, und die Gährung verläuft sonst langsam und unvollständig (TOLLENS und STONE, B. 21, 1572; Z. 38, 1156).

Die Ergebnisse der Gährungsmethode zeichnen sich meist nicht durch grosse Zuverlässigkeit aus; um aber überhaupt vergleichbare Zahlen zu erhalten, ist es nothwendig, die Gährung unter ganz bestimmten Bedingungen stattfinden zu lassen, weil, wie JODLBAUER (Z. 38, 308) nachwies, nur unter diesen constante Resultate erzielt werden können. Folgende Punkte hat man hauptsächlich zu beobachten: 1. Die Hefe muss kräftig und völlig frisch sein, denn alte Hefe verliert fortwährend an stickstofffreier Trockensubstanz, erregt langsame und unvollständige Gährung, und entwickelt aus dem Zucker einen zu kleinen Procentsatz Kohlensäure. 2. Auf 100 Theile des Zuckers soll man nicht mehr als 50 Theile teigförmiger Hefe nehmen, sonst tritt, und zwar unter Umständen schon vor der völligen Vergährung des vorhandenen Zuckers, sogenannte „Selbstgährung“ ein, die bis 15 Proc. Kohlensäure von der Hefentrockensubstanz liefern kann; da eine solche auch in Gegenwart von 0,02 Proc. Schwefelsäure erfolgt, so wird sie nicht, wie NAEGELI annahm, durch Spaltpilze hervorgerufen, vielmehr ist sie, nach LOEW (C. 92b, 1074), einer Verzuckerung und Vergährung des Hefenschleimes (pflanzlichen Glykogens ?) zuzuschreiben. 3. Man muss den freien Sauerstoff ausschliessen, der nicht für die Gährung, sondern nur für das Wachsthum der Hefe nöthig ist, und bei reichlichem Zutritte einen Zuckerverbrauch zu Zwecken des letzteren bewirkt; im Wasserstoffstrome, der ausserdem (wie jede constante Flüssigkeitsbewegung) die Gährung befördert, erfolgt diese sogar rascher

und intensiver, allerdings aber nur so lange, als kräftige und ausgebildete Hefenzellen vorhanden sind, weil keine Regeneration stattzufinden vermag. 4. Man muss das Temperatur-Optimum (von 34° C.), und die günstigste Concentration (von 8 Proc.) einhalten, da sonst die Gährung erheblich langsamer, wenn auch selbst bei 0,1 procentiger Lösung noch vollständig verläuft. 5. Man muss Nährlösung zusetzen, am besten HAYDUCK'sche (25 g Kaliumphosphat, 8 g krystallisirtes Magnesiumsulfat, und 20 g Asparagin, gelöst in einem Liter Brunnenwasser), weil hierdurch die Gährdauer, die sonst der Hefenmenge proportional ist, erheblich verkürzt wird, und zwar desto erheblicher, je geringer die Hefenmenge auf einen Theil des Zuckers ist; 0,1 procentige Lösung vergährt sogar ohne Nährlösung überhaupt nicht, mit dieser aber vollständig und sehr leicht. 6. Man hat die erforderliche Gährdauer einzuhalten, die bei 34° C. für Glykose wenigstens 20 Stunden beträgt. — Zur Ausführung der Bestimmung löst man demgemäss eine Substanzmenge, die 2 g Glykose enthält, in 25 ccm Wasser, fügt 1 ccm Nährlösung bei, setzt 1 g frische, gereinigte, auf einer Thonplatte entwässerte Bierhefe zu, lässt im Wasserstoffstrome, der durch eine Capillare bis auf den Boden des Kölbchens geleitet wird, bei 34° gähren, überzeugt sich nach 20 Stunden, ob vollständige Vergährung eingetreten ist (am besten mittelst der Osazonprobe), schliesst, wenn dies der Fall ist, den Wasserstoffstrom, kocht fünf Minuten, wobei das Gasentwickelungsrohr zunächst einen Rückflusskühler passiren muss, leitet 20 Minuten Luft durch das Kölbchen, und wägt schliesslich die über Schwefelsäure getrocknete, durch Aetzkali absorbirte Kohlensäure.

Nach BAU (Chz. 17, 392) hat man, den neueren Forschungen auf dem Gebiete der Gährungserscheinungen Rechnung tragend, auch sorgfältig darauf zu achten, dass die zu vergährende Lösung völlig sterilisirt, und die anzuwendende Hefe in Reincultur befindlich ist; EFFRONT (Mon. 1897, 270) empfiehlt, an Fluorverbindungen gewöhnte reine Bierhefen anzuwenden, GRÜNHUT (F. 36, 168) reingezüchtete Weinhefen. War die Vergährung eine vollständige, so muss die Lösung ganz klar sein, darf beim Stehen oder Umschütteln kein Gas entwickeln, beim Schütteln nach 24 stündigem Stehen bei 10 bis 15° keinen inneren Druck zeigen, an Gewicht binnen 24 Stunden nicht abnehmen, und auf Zusatz neuer Hefe nebst Nährlösung auch binnen drei Tagen, bei 25°, keine neue Gährung eingehen. Nur in diesem Falle ist auch die von BAU empfohlene Berechnung der Menge des Zuckers

aus der Differenz der Extractgehalte vor und nach der Vergährung zulässig.

Bei Harnanalysen soll, wenn man stets Parallelproben mit normalem Harne und mit der reinen Hefe allein anstellt, durch Vergleich der Gasvolumina noch 0,05 Proc. Glykose nachzuweisen sein (EINHORN, C. 86, 44; FLEISCHER, C. 88, 62; ANTWEILER, und BREITENFELD, Pf. 28, 179; GRÉHANT und QUINQUAUD, C. r. 106, 1249; JASSOY, C. 96, 578 und 670); nach JOLLES (C. 95, 176), LANDOLPH (C. r. 125, 612), und Anderen ist aber eine solche Genauigkeitsgrenze auch bei sorgsamer Ausführung nicht zu erreichen, auch kommen nach PANSINI (C. 95, 166) Harne vor, bei denen die Methode überhaupt versagt. WORM-MÜLLER schlug vor, die Differenz des Reductionsvermögens der Lösung vor und nach der Gährung zu bestimmen (Pf. 23, 211), oder, einem Vorschlage von ROBERTS gemäss, die Dichteabnahme der Lösung zu messen; dieses Verfahren wurde zu klinischen Zwecken von BUDDE (H. 13, 326), LOHNSTEIN (Pf. 62, 82; C. 96, 578 und 829; 89b, 991; 99, 391; Chz. 24, R. 4 und 140; C. 1901, 208; Chz. 26, R. 154; C. 1902b, 1075), SCHLOSSER (C. 98, 1209), ELLENBERGER (C. 98b, 131), GOLDMANN (C. 1901, 208), und HAMBERGER (C. 1901, 718) ausgebildet. Nach der Methode und mittelst der Apparate LOHNSTEIN's, auf deren genauere Beschreibung an dieser Stelle nicht eingegangen werden kann, lassen sich bei Vergährung im Vacuum, unter Anstellung eines Controlversuches, genauer Bemessung der Hefenmenge, und Correctur für die durch die Hefe veränderte Dichte der Lösung und für das Kohlensäure-Volum, noch 0,02 Proc. Glykose bei 32 bis 38° binnen drei bis vier, längstens binnen sechs Stunden, genau bestimmen.

Colorimetrische Methoden. Nach DUBRUNFAUT sowie nach MOORE-HELLER (C. 93b, 339) kann man den Glykosegehalt verdünnter Lösungen bestimmen, indem man sie (wo möglich unter Luftabschluss) bei bestimmten Temperaturen mit bestimmten Mengen Alkali oder Aetzkalk kocht, und die Färbung mit jener von Lösungen bekannten Gehaltes vergleicht; JOHNSON (Mon. III, 13, 939) empfiehlt zu demselben Zwecke, mit alkalischer Pikrinsäurelösung zu kochen, und als Standardmuster Lösungen von Eisenacetat, oder Eisenchlorid und etwas Essigsäure zu verwenden. Nach NEITZEL (N. Z. 32, 13) lassen sich auch die Reactionen von IHL und MOLISCH benutzen, wobei man die Mischungen stets in genau gleicher Weise herzustellen, und mit Lösungen von bekanntem Gehalte zu vergleichen hat; festgestellt wird dabei die

Zeit, die vom Beginne der Vermischung an, bis zum Verschwinden einer constanten Lichtquelle, die ursprünglich die Lösung zu durchleuchten vermag, verstreicht.

Kupfer-Methoden. Das von TROMMER bereits zur quantitativen Bestimmung der Glykose empfohlene Kupferreductionsverfahren wurde von BARRESWILL (J. ph. III, 6, 361) wesentlich verbessert, indem er in der alkalischen Lösung von weinsaurem Kupfer eine haltbare und leicht anzufertigende Probeflüssigkeit fand; aber erst FEHLING (A. 72, 106 und 106, 75) war es vorbehalten, sowohl eine genaue Vorschrift zu deren Bereitung zu geben, als auch ein festes Reductionsverhältniss zwischen Glykose und Kupferoxyd aufzustellen, als welches er 1:5 fand. An Stelle des von ihm gebrauchten neutralen weinsauren Kaliums führte BÖDEKER das Seignettesalz ein; im Uebrigen blieb die Vorschrift zwar im Principe bestehen, erlitt aber in Bezug auf die Mengen der einzelnen Bestandtheile die verschiedensten Abänderungen, deren einige im Folgenden (s. Seite 584) angeführt sind:

Bei Anwendung aller dieser Lösungen, gleichviel, ob sie zur volumetrischen oder gewichtsanalytischen Bestimmung der Glykose dienten, nahm man allgemein als unumstösslich an, dass ein „Atom" Traubenzucker fünf „Atome" Kupferoxyd reducire, obwohl einzelne Forscher wiederholt auf das Irrige dieser Meinung hinwiesen. Schon MULDER bemerkte, dass das Glykoseäquivalent der FEHLING'schen Lösung kein constantes sei, sondern mit ihrer Concentration und Alkalität variire, und zahlreiche andere Arbeiten, besonders die von CLAUS (J. pr. II, 4, 63) und NEUBAUER (A. ph. II, 71, 278) bestätigten dies, und zeigten, dass das von FEHLING aufgestellte Reductionsverhältniss nur unter genauer Einhaltung der von ihm angegebenen Bedingungen gültig sei. PATTERSON (Z. 22, 607; N. 25, 149) und LOISEAU (C. r. 1873, 26) stellten ebenfalls den grossen Einfluss der Concentration und der Alkalität, sowie der Dauer der Einwirkung fest; Letzterer, sowie GUNNING (J. fabr. 19, 25) fanden auch, dass sich FEHLING'sche Lösung bereits bei längerem Kochen für sich oder mit viel destillirtem Wasser zersetzt, besonders bei Luftzutritt, wobei sich kohlensaures Kupfer und weinsaurer Kalk ausscheiden (VIARD, J. fabr. 19, 43), und dass stark alkalische Lösungen, auch ohne dass Kupfer ausfällt, ihren Titer langsam verändern, was nach LOEW (J. pr. II, 18, 298), PATTERSON (Z. 22, 611), KJELDAHL (Chz. 19, R. 218), und SCHAER (Chz. 27, 912) auf der Oxydation der Weinsäure durch absorbirten Sauerstoff beruht. Dass sich

	g		g				aufgefüllt auf	
1.	40,00	$CuSO_4$ +	160	neutr. weins. Kali +	600—700 g Natronlauge (spec. Gew. 1,12)		1154,4 ccm	Fehling
2.	34,64	„	150	„ „ „	600—700 ccm „ („ „ 1,12)		1 Liter	Mohr
3.	35,00	„	10	„ „ „	400 g „ („ „ 1,14)		1 „	Lagrange
4.	34,639	„	173	„ „ „	600 „ „ („ „ 1,12)		1 „	Sonnerat
5.	40,00	„	160	„ „ „	130 „ festes Natron	—	1 „	Boussingault
6.	40,00	„	160	„ „ „	150 „ „ „	+ 100 g festes Kali	1155 ccm	Poggiale
7.	40,00	„	100	saures „ „	600 ccm Natronlauge (spec. Gew. 1,12)	+ 75 g kryst. Soda	1 Liter	Berthelot
8.	34,65	„	173	Seignettesalz	480 „ „ („ „ 1,14)		1 „	Bödeker
9.	34,65	„	173	„	600—700 g „ („ „ 1,12)		1 „	Hoppe-Seyler
10.	34,639	„	173	„	480 „ „ („ „ 1,14)		1 „	Gorup-Besanez
11.	6,28	„	34,6	„	100 ccm „ („ „ 1,14)		200 ccm	Krocker
12.	34,639	„	173	„	500 g „ („ „ 1,12)		1 Liter	Neubauer
13.	40,00	„	160	„	600—700 „ „ („ „ 1,20)		1154,4 ccm	Grimaux
14.	34,64	„	143	„	600—700 „ „ („ „ 1,12)		1 Liter	Rieth
15.	4,00	„	20	„	70 „ „ („ „ 1,20)		115,5 ccm	Liebermann
16.	34,64	„	200	„	600—700 „ „ („ „ 1,20)		1 Liter	Schorlemmer
17.	36,46	„	200	„	500 ccm „ („ „ 1,199)		1 „	Violette
18.	36,40	„	200	„	300 „ „ („ „ 1,20)		1 „	Péligot
19.	34,65	„	137	„	480 „ „ („ „ 1,20)		1 „	Girard
20.	34,65	„	150	„	250 „ „ („ „ 1,32)	+ 10 ccm Schwefels.	1 „	Denigès
21.	34,632	„	173	„	125 g festes Kali	—	2 „	Holdefleiss
22.	375,00	„	188	„	166 „ „ „	—	9 „	Maumené
23.	35,00	„	175	„	125 „ „ „	—	2 „	Maercker
24.	34,60	„	173	„	125 „ „ „	—	1 „	Allihn
25.	34,50	„	173	„	60 „ „ „	—	1 „	Frühling
26.	34,639	„	173	„	125 „ „ „	—	1 „	Pflüger
27.	69,20	„	346	„	250 „ „ Natron	—	2 „	Lehmann
28.	39,34	„	197	„	125 „ „ „	—	1 „	Weil
29.	24,95	„	140	„	25 „ „ „	—	1 „	Politis
30.	34,60	„	173	„	65 „ „ „	—	1 „	Brown u. Morris
31.	40,00	„	105	Weinsäure	130 „ „ „	+ 80 g festes Kali	1 „	Pasteur
32.	35,00	„	92	„	115 „ „ „	+ 70 „ „ „	1 „	Chapelle

FEHLING'sche Lösung schon bei längerem Kochen für sich theilweise zersetzt, beobachteten auch DUBRUNFAUT und MAUMENÉ, und zwar in gleicher Weise wie später PFLÜGER (Pf. 66, 635; 69, 399) und KJELDAHL (N. Z. 37, 23): nach Letzterem scheiden 100 ccm Lösung in ursprünglicher, doppelter, und 6,5 facher Verdünnung bei 20 Minuten langem Kochen 11,8, 5,2 und 0,2 mg Kupfer entsprechende, und 30 ccm Lösung in 3,5 facher Verdünnung bei sechsstündigem Kochen 57 mg Kupfer entsprechende Oxydulmengen ab, welche Beträge durch Verdoppelung des Alkaligehaltes der Lösung nur um ein Procent ihres Werthes erhöht werden, durch Verdoppelung des Seignettesalz-Gehaltes aber um 4 Procent. Endlich war auch aus DUBRUNFAUT's Angaben, deren Richtigkeit später durch DUCLAUX (Z. 37, 961), EDER (M. 6, 495), SONNERAT (S. B. 1883, 116), und SCHMOEGER (Z. 41, 797) bestätigt wurde, bekannt, dass FEHLING'sche Lösung beim Aufbewahren, noch mehr aber beim Kochen, Glas angreife, und langsam schon im Finstern, viel rascher aber (und zwar namentlich in concentrirtem Zustande), im Sonnenlichte Zersetzung erleide, als deren Producte Ameisensäure, ein blaues Kupfer-Alkali-Tartrat, Kupferoxydul, zuweilen auch metallisches Kupfer, und noch andere Stoffe auftreten; auch auf den zersetzenden Einfluss des in die Lösung fallenden Staubes, den AMATO (G. 14, 57) ebenfalls später bestätigte, hatte DUBRUNFAUT als auf eine beachtenswerthe Fehlerquelle hingewiesen. Trotzdem blieb das Reductionsverhältniss 1:5 in allgemeinem Gebrauche; erst den umfassenden Untersuchungen von SOXHLET (J. pr. II, 21, 227; Z. 28, 368) war es vorbehalten, die bei der Reduction der alkalischen Kupferlösung durch Glykose stattfindenden Vorgänge vollkommen klarzustellen.

SOXHLET zeigte vor allem, dass bei der Einwirkung einer Zuckerlösung auf FEHLING'sche Lösung beliebiger Concentration die ersten Antheile am stärksten, und die folgenden immer schwächer reduciren, auch wenn man die Lösungen kalt mischt, und dann erst erwärmt; das Reductionsverhältniss ist daher von der Concentration abhängig, und jeder gefundene Werth ist nur für die nämliche Concentration gültig, bei der er bestimmt wurde; um also zu richtigen Resultaten zu gelangen, muss bei der Untersuchung einer Traubenzuckerlösung und bei der Titerstellung der Kupferlösung die gleiche Concentration eingehalten werden. SOXHLET benutzte eine Kupferlösung, die durch Vermischen gleicher Volumina zweier getrennt aufbewahrter Lösungen bereitet ist, wie dies schon KRAUSE und STAEDELER (C. 54, 936) sowie

GRAEGER (F. 7, 490) empfahlen; die eine Lösung enthält 34,639 g Kupfervitriol in Wasser zu 500 ccm gelöst, die andere wird dargestellt, indem man 173 g Seignettesalz in Wasser löst, 100 ccm einer Natronlauge, die 516 g Aetznatron im Liter enthält, zufügt, und die Mischung zu 500 ccm auffüllt. Setzt man zu einem siedenden Gemische von je 25 ccm dieser beiden unverdünnten Lösungen 50 ccm einer einprocentigen Glykoselösung, und kocht zwei Minuten, so reduciren 0,5 g der Glykose 105,2 ccm; verwendet man aber eine, mit 4 Vol. Wasser verdünnte Lösung, so reduciren 0,5 g Glykose nur 101,1 ccm. Ein Molecül wasserfreier Glykose in einprocentiger Lösung reducirt daher 5,26 Mol. Kupferoxyd aus unverdünnter, und 5,055 Mol. Kupferoxyd aus vierfach verdünnter FEHLING'scher Lösung; das Reductionsverhältniss wächst also mit steigender Concentration, wird aber auch desto grösser, je bedeutender der vorhandene Ueberschuss an Kupferlösung ist.

Hat man nun den Gehalt einer Flüssigkeit an Glykose zu untersuchen, so erhitzt man ein Gemisch von je 25 ccm der oben erwähnten Lösungen in einer tiefen Schale zum Kochen, und setzt von der Zuckerlösung langsam portionenweise zu, bis die Flüssigkeit nach zwei Minuten langem Aufkochen nicht mehr blau erscheint; nachdem man durch diese Vorprobe den Zuckergehalt annähernd festgestellt hat, setzt man der Zuckerlösung so viel Wasser zu, dass sie einprocentig wird. Nun erhitzt man 50 ccm der verdünnten FEHLING'schen Lösung mit 50 ccm Glykoselösung zwei Minuten lang, filtrirt durch ein grosses Faltenfilter, und prüft einen Theil des Filtrates durch Ansäuren mit Essigsäure und Zusatz von gelbem Blutlaugensalze auf Kupfer; ist solches vorhanden, so nimmt man zu einem zweiten Versuche etwas mehr Glykoselösung, ist keines vorhanden, etwas weniger, und setzt diese Versuche so lange (meist fünf- bis sechsmal) fort, bis von zwei Versuchen, bei denen die Mengen der Zuckerlösungen nur um 0,1 ccm differiren, der eine ein kupferhaltiges, der andere ein kupferfreies Filtrat giebt, worauf man deren Mittelwerth als Resultat zu betrachten hat. Erforderlich ist hierbei, dass die benutzten Reagentien eisenfrei sind, da die Reaction mit Ferrocyankalium und Essigsäure bei Anwesenheit von Eisen ihre Schärfe verliert. Bei der Untersuchung gefärbter Lösungen kocht man das Filtrat mit einigen Tropfen der Zuckerlösung eine Minute lang, lässt dann drei bis vier Minuten ruhig stehen, giesst die Lösung ab, und wischt den Boden des Gefässes mittelst eines, mit weichem Filtrirpapiere umwundenen Glasstabes aus; selbst

sehr geringe Mengen Kupferoxydul färben hierbei das Papier roth. Die Resultate dieses volumetrischen Verfahrens sind sehr gleichmässig, und auf ± 0,2 Proc. genau.

Um ganz sicher zu gehen, empfiehlt BORNTRAEGER (Z. ang. 1892, 334; 1893, 600; 1894, 351), sowie auch SAMELSON (Z. ang. 1894, 267), den Titer der Kupferlösung einer regelmässigen Controle zu unterwerfen; da es zuweilen schwer hält, sich hierzu reinen Traubenzucker zu verschaffen, so soll man eine Invertzuckerlösung genau bekannten Gehaltes, z. B. von 0,5 Proc., benutzen, die dargestellt wird, indem man 4,75 bezw. 0,95 g völlig reinen Rohrzucker mit 20 bezw. 5 ccm Wasser, und 5 bezw. 1 ccm Salzsäure vom specifischen Gewichte 1,1 über Nacht stehen lässt, die Lösung nach Zusatz von etwas Lackmus mit reiner Kalilauge genau neutralisirt, und auf einen Liter bezw. auf 200 ccm auffüllt. Das Nähere der Bestimmung s. weiter unten, bei Invertzucker.

Nach STEIGER (F. 28, 444; N. Z. 23, 96) ist es rathsam, — wie übrigens schon SOXHLET erwähnte —, auch die Lösungen von Seignettesalz und Aetznatron getrennt aufzubewahren, so dass man drei Lösungen vorräthig hält: 173 g Seignettesalz in 400 ccm Wasser, 500 g reinstes Aetznatron in einem Liter Wasser, und 34,64 g Kupfervitriol in 500 ccm Wasser. Man mischt dann von diesen je 24, 6, und 30 ccm zusammen, bringt nebst 60 ccm Wasser zum lebhaften Sieden, fügt 25 ccm der einprocentigen Zuckerlösung bei, und erhält, vom Momente des neuerlichen Siedens an gerechnet, nochmals zwei Minuten in lebhaftem Aufkochen. Dagegen fand PFLÜGER (Pf. 93, 168) und ebenso BRUHNS die Herstellung bloss zweier Lösungen völlig ausreichend, falls sie aus vollkommen reinen Materialien bereitet sind, und erst vor Gebrauch gemischt werden, während bei längerem Stehen der Mischung (24 Stunden), besonders falls Kohlensäure angezogen wurde, allerdings Täuschungen möglich sind, und schon bei zwei Minuten langem Kochen der Lösung für sich 3 bis 4 mg Kupfer entsprechende Oxydulmengen ausfallen (Chz. 22, R. 229; N. Z. 41, 105).

Bei Lösungen reinen Traubenzuckers, die TARULLI (G. 26, 485; N. Z. 38, 137) gegen den Einfluss der Concentration nicht ganz so empfindlich fand wie SOXHLET, erfordert das Stattfinden vollständiger Reductionen nach PELLET nicht das Erhitzen zum Sieden, es soll vielmehr schon genügen, wenn man im 85° heissen Wasserbade 15 Minuten auf 77 bis 80° erwärmt (Bl. Ass. 14, 145).

Bei nicht reinen Glykoselösungen, namentlich bei solchen, die viel freie Säuren enthalten und nicht von vornherein genügend neutralisirt wurden, bleiben nach LEYS (Bl. Ass. 14, 505), JOVITSCHITSCH (B. 30, 2431; s. GEROCK, B. 30, 2856), und SIEGFRIED (B. 30, 3133), zuweilen gewisse Mengen Kupferoxydul in der Flüssigkeit suspendirt, wodurch die richtige Erkennung der Farbe erschwert, und oft unmöglich gemacht wird; die hiergegen vorgeschlagenen Hülfsmittel, die das Oxydul mechanisch mit niederreissen sollen, z. B. Zusätze von etwas Chlorcalcium, Chlormagnesium, Chlorzink, Magnesiumsulfat, Alaun, Aluminiumsulfat, u. s. f., helfen nicht in allen Fällen (LAGRANGE; MEYER, B. 17, R. 240; MUNK, B. 19, R. 20; CURTMANN, C. 98b, 199; ZAMARON, Bl. Ass. 14, 862); sehr bewährt fand hingegen KRAL (C. 94b, 448) den Zusatz einer kleinen Menge fein geschlämmter Kieselguhr, die man auch direct auf das Filter bringen kann, und TRÖGER (A. ph. 238, 305) einen solchen von etwas Talkum. Nach LEPLAY ist der Endpunkt der Reaction daran kenntlich, dass einige Cubikcentimeter reiner einprocentiger Gelatinelösung eine intensiv blaue Färbung bewirken; ebenso tritt, nach QUINQUAUD (J. ph. V, 14, 62), schöne Violettfärbung ein, wenn man einige Tropfen einer Lösung beifügt, die in 250 ccm 2,5 g Hausenblase und 10 ccm Kalilauge enthält.

Jedenfalls bleibt aber die Prüfung des Filtrates, gemäss SOXHLET's Vorschrift, wobei man nach SCHUFTAN (Chz. 24, R. 135) etwas Kieselguhr auf das Filter bringen kann, um das Durchlaufen von Spuren feinen Kupferoxyduls zu verhüten, allen anderen Methoden vorzuziehen, und die von MONHEIM (Z. ang. 1, 68) erwähnten Nachtheile des SOXHLET'schen Verfahrens, leichte Zerreisslichkeit der Filter, sowie Durchlässigkeit für geringe Mengen Kupferoxydul, lassen sich durch Auswahl geeigneter Papiersorten unschwer vermeiden, besonders wenn man mit kleineren Flüssigkeitsmengen arbeitet; dass dies sehr wohl angeht, zeigte schon TOLLENS, und nach MONHEIM (a. a. O.) kann man mit 5 ccm, nach BORNTRAEGER (F. 34, 19) selbst mit 2 bis 4 ccm Kupferlösung noch völlig genaue Resultate erzielen, namentlich bei der Analyse sehr zuckerarmer Flüssigkeiten. Man bringt hierbei die Kupferlösung in einen Kolben, lässt von der Zuckerlösung so viel hinzulaufen, dass man mit FEHLING'scher Lösung in vierfacher Verdünnung arbeitet, kocht zwei Minuten, filtrirt sofort durch einige dichte Filter ab, und prüft auf Anwesenheit von Kupfer.

Die Untersuchung des Filtrates auf Kupfer gelingt nach

Baswitz (B. 11, 1445) am besten, wenn man zwei Streifen Filtrirpapier kreuzt, auf den oberen einen Tropfen der Lösung bringt, diesen Streifen, sammt dem auf ihm zurückbleibenden Kupferoxydul abhebt, und hierauf den unteren mit einem Tropfen einer mit Essigsäure versetzten Ferrocyankaliumlösung betupft. Beckmann (F. 25, 529) prüft gleich auf der Rückseite des Fliesspapierstreifens, Moldenhauer (Chz. 13, 1338) wendet ein mit Blutlaugensalz und Weinsäure getränktes Probepapier an, Kral (Chz. 13, R. 197) streut in das angesäuerte Filtrat etwas fein gepulvertes Ferrocyankalium, dessen Theilchen sich sogleich mit einer deutlich rothen Zone umgeben, und Salkowski (B. 19, R. 20) benutzt statt des Ferrocyankaliums Rhodankalium. Harrison (C. 1903b, 908) versetzt einige Tropfen des Filtrates mit 5 bis 10 Tropfen Essigsäure und 1 ccm einer, durch Kochen von 0,05 g Stärke mit einigen Cubikcentimetern Wasser, Zugabe von 10 g Jodkalium, und Auffüllen zu 100 ccm frisch bereiteten Lösung, und beobachtet die etwa noch eintretende Blaufärbung. Andere Reactionen, z. B. die mit Guajaktinctur (Schaer, F. 9, 100 und Chz. 18, 1516; Purgotti, G. 1878, 104), die mit Schwefelammonium, ferner die Löthrohr-Methode von Wicke (A. 96, 90), oder die spectroskopische von Vierordt (Ö. 4, 568), bieten keinerlei besonderen Vortheil; das von Baudry (Bl. Ass. 6, 348) und Aliamet (Bl. III, 47, 754) warm empfohlene Tüpfelverfahren mit einer Lösung von Pyrogallussäure in Natriumsulfit, ist nach Buisine (Bl. III, 50, 517) völlig unzuverlässig und unbrauchbar.

Die Anwesenheit kleiner Mengen Natriumsulfat beeinflusst die Resultate der Titrirung nach Soxhlet nicht; die kleinerer Mengen Soda oder Dinatriumphosphat erhöht zwar das Reductionsvermögen der Glykose etwas, aber in praktisch nicht in Betracht kommendem Grade (Borntraeger, Z. ang. 1894, 528). Dagegen liefert die Titration zu geringe Resultate, falls Bleisalze zugegen sind, und es gehen, je nach den Mengenverhältnissen, der Kochdauer, sowie der Concentration und Alkalität, wechselnde Mengen Blei in den Kupferoxydul-Niederschlag über (Borntraeger, D. Z. 20, 1711; C. 96, 335).

Eine andere volumetrische Methode der Glykosebestimmung, die gleichfalls auf $\pm$ 0,2 Proc. genau sein soll, rührt von Gunning her (Z. 25, 369); man lässt hierbei zur abgemessenen, kochenden Fehling'schen Lösung Zuckerlösung langsam bis zur Entfärbung zufliessen, giebt bei einem zweiten Versuche die ganze so gefundene Zuckermenge auf einmal zu, titrirt den

Ueberschuss des Reagens mit Zuckerlösung zurück, und findet so nach einigen Operationen das Minimum des Glykosegehaltes, das, bei schnellem Zusatze, Entfärbung hervorruft. Da das Auge geneigt ist, eine Flüssigkeit, in der sich ein gelber oder gelblicher Niederschlag suspendirt befindet, in der complementären Farbe, also blau zu sehen, so bleibt in dieser Richtung bei solchen Analysen Vorsicht geboten (BECKMANN, F. 25, 529).

Nach LIPPMANN (Ö. 7, 256), sowie REISCHAUER und KRUIS (Ö. 12, 254; C. 85, 313) kann man sich eines vergleichenden Verfahrens bedienen, indem man auf eine constante Menge der Glykoselösung wechselnde Mengen Kupferlösung zur Einwirkung bringt, und feststellt, welche der letzteren eben noch völlig reducirt wird. Zunächst beschickt man etwa sechs gleiche Probeföhrchen mit 5 ccm annähernd halbprocentiger Zuckerlösung und je 1 bis 6 ccm Kupferlösung, mischt gut, setzt die Röhrchen zusammen in ein kochendes Wasserbad, und sieht nach 15 bis 20 Minuten nach, oder prüft mittelst Essigsäure und Blutlaugensalz, in welchem von ihnen eben noch ein Ueberschuss an Kupferoxyd vorhanden geblieben, und in welchem letzteres eben völlig reducirt worden ist. Sind so die Grenzpunkte festgestellt, z. B. 4 bis 5 ccm Kupferlösung, so wird ein zweiter Versuch vorgenommen, bei dem man z. B. je 4,15, 4,30, 4,45, 4,60, 4,75, 4,90 ccm Kupferlösung zusetzt, und falls nöthig ein dritter; man findet so die auf 5 ccm Zuckerlösung erforderlichen Cubikcentimeter Kupferlösung, und kann daraufhin aus einer von KRUIS berechneten Tabelle (s. WEIN's Tabellenwerk, S. 17), die in jenen 5 ccm enthaltene Menge Glykose direct ablesen. Kennt man die Concentration der zu untersuchenden Zuckerlösung gar nicht, so ist ein Vorversuch nothwendig; die Kupferlösung setzt man zweckmässigerweise mittelst besonderer Pipetten zu, deren Gefäss 1 bis 5 ccm fasst, und deren Hals 1 ccm enthält, und in Hundertstel Cubikcentimeter eingetheilt ist. — Eine ähnliche Methode, die zum Vergleiche der Intensitäten von Farbe und Niederschlag neun typische Lösungen von 0,001 bis 0,009, bezw. 0,01 bis 0,09 Proc. Glykosegehalt benutzt, schlug VIVIEN vor (S. ind. 21, 3; N. Z. 10, 154).

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Glykose hat MAERCKER (Ö. 7, 699; Z. 28, 797) eine Methode angegeben, die, bei Einhaltung stets genau gleicher Bedingungen, verlässliche und vergleichbare Resultate liefert. Man misst je 25 ccm zweier getrennt aufbewahrter Lösungen ab, deren eine 34,632 g Kupfer-

vitriol, die andere 63 g Aetznatron und 173 g Seignettesalz im Liter enthält, setzt 50 ccm der Glykoselösung, enthaltend 0,10 bis 0,12 g Glykose, zu, erhitzt 20 Minuten im kochenden Wasserbade, wäscht das gefällte Kupferoxydul mit 300 ccm siedendem Wasser aus, reducirt es nach einem, zuerst von GIRARD und LABORDE (S. ind. 10, 549) gemachten Vorschlage im Platintiegel mittelst Wasserstoff zu metallischem Kupfer, und wägt dieses. Es entsprechen:

mg Kupfer:	98,3	117,8	135,8	152,5	197,0	182,0	194,7
„ Glykose:	50	60	70	80	90	100	110.

Bezeichnet man die gefundene Kupfermenge mit x, und das Gewicht der Glykose mit y, so ergiebt sich aus diesen Werthen die Gleichung

$$y = -1{,}926 + 2{,}689\ x - 0{,}006\,764\ x^2.$$

Diese Gleichung gilt jedoch nur für enge Grenzen (50 bis 100 mg), und von der Curve, der sie entspricht, wurden nur wenige Punkte direct bestimmt; ausserdem bedingt das Verfahren ein längeres Erwärmen, das oft nicht zulässig ist, und verlangt eine Filtration des Kupferoxyduls, die insofern Ungenauigkeiten herbeiführt, als beim Filtriren von Kupferlösungen zuweilen Cellulose gelöst wird, und zwar bis zu 2,8 Proc. (BRUNNER, F. 11, 32), während andererseits auch das Filtrirpapier Kupfer bis zum Betrage von 20 mg zurückzuhalten vermag (SOXHLET; BAYLEY, N. 37, 211; SCHÜTZE, C. 87, 877; BAUMANN, Z. 40, 778; O'SULLIVAN, C. 97, 744). Endlich sind auch viele Filtrirpapiere für Kupferoxydul etwas durchlässig (BAUMANN, a. a. O.; PFLÜGER, Pf. 66, 635 und 69, 399), während es nach BRUHNS freilich auch solche giebt, die in dieser Hinsicht allen Ansprüchen genügen, und dabei doch keine nennenswerthe Kupfermenge absorbiren (Chz. 22, R. 229; N. Z. 41, 105).

Um die angeführten Uebelstände zu vermeiden, verfährt man nach ALLIHN (J. pr. II, 22, 55; Z. 32, 969; N. Z. 3, 230) auf folgende Weise: Man bringt 30 ccm einer Lösung von 173 g Seignettesalz und 125 g Aetzkali in 500 ccm Wasser, und 30 ccm einer getrennt aufbewahrten Lösung von 34,6 g Kupfervitriol in 500 ccm, in ein etwa 300 ccm fassendes Becherglas, verdünnt mit 60 ccm Wasser, erhitzt zum Sieden, setzt 25 ccm der einprocentigen Glykoselösung zu, kocht zwei Minuten auf, und filtrirt das Kupferoxydul, das sich übrigens in der alkalischen Flüssigkeit binnen 15 Minuten nicht merklich löst, sofort ab; man bedient sich

hierzu eines Asbestfilters, dessen Verwendung zu diesem Zwecke SOXHLET zuerst empfohlen hat. Das abfiltrirte Kupferoxydul wird mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen, und nach völligem Trocknen, z. B. in dem zu diesem Zwecke besonders construirten Exsiccator von SEBELIEN (Z. ang. 1899, 801), im Asbestrohre selbst, durch Verbinden des Röhrchens mit einem KIPP'schen Apparate und Ueberleiten von Wasserstoff bei 130 bei 135°, binnen zwei bis drei Minuten reducirt; unter Anwendung von je 25 ccm Glykoselösung verschiedenen Gehaltes fand ALLIHN auf diese Weise folgende Werthe:

25 ccm Glykoselösung mit Milligrammen Glykose:

250	225	200	175	150	125	100	50	25	20	10

entsprechen Milligrammen Kupfer:

463	421,2	377,7	333	287,7	242,5	195	99	47,5	38,2	18.

Beträgt die Kupfermenge x Milligramme, so ergiebt sich das Gewicht der Glykose aus folgender Gleichung:

$$y = -2,5647 + 2,0522\, x - 0,0007576\, x^2.$$

Für die Werthe von $x = 10$ bis $x = 463$ hat ALLIHN nach dieser Gleichung eine Tabelle (s. WEIN's Tabellenwerk, S. 1) berechnet, der folgende Zahlen entnommen sind. Es entsprechen Milligramme Kupfer Milligrammen Glykose:

Kupfer mg	Glykose mg	Kupfer mg	Glykose mg	Kupfer mg	Glykose mg
10	6,1	170	86,9	320	167.5
20	11,0	180	92,1	330	173,1
30	16,0	190	97,3	340	177,7
40	20,9	200	102,6	350	184,3
50	25,9	210	107,9	360	190,2
60	30,8	220	113,2	370	195,2
70	35,8	230	118.5	380	201,4
80	40,8	240	123,9	390	207,1
90	45,9	250	129,2	400	212,9
100	50,9	260	134,6	410	218,7
110	56,0	270	140.0	420	224,5
120	61,1	280	145,5	430	230,4
130	66,2	290	151,0	440	236,3
140	71,3	300	156,5	450	242,2
150	76,5	310	162,0	460	248,1
160	87,7				

Bei manchen Zuckerbestimmungen, z. B. denen in Gerbstoff-Extracten, ist erfahrungsgemäss eine Kochzeit von 30 Minuten

zwecks vollständiger Reduction erforderlich; bei einer solchen liefert die ALLIHN'sche Methode nach RUHSAM (D. 293, 229; N. Z. 33, 235) folgende Werthe:

y	*x*	*y*	*x*	*y*	*x*
10	4,1	170	81,9	330	165,2
20	8,2	180	86,9	340	170,6
30	12,4	190	91,8	350	176,2
40	16,7	200	96,8	360	181,9
50	21,3	210	101,9	370	187,7
60	26,4	220	107,1	380	193,4
70	31,6	230	112,3	390	199,2
80	36,7	240	117,5	400	205,0
90	41,8	250	122,7	410	210,8
100	46.9	260	128,0	420	216,7
110	52,1	270	133,2	430	222,5
120	57,2	280	138,4	440	229,1
130	62,2	290	143,7	450	235,9
140	67,1	300	149,0	460	242,6
150	72,0	310	154,4	470	249,4
160	77,0	320	159,8	476	253,6

Zahlen, die von den ALLIHN'schen etwas abweichen, erhielt WEIN (Chz. 14, R. 106) beim Kochen eines frisch bereiteten Gemisches von je 30 ccm Kupfervitriollösung (mit 69,278 g Kupfervitriol im Liter) und 30 ccm Seignettesalz-Natronlauge (enthaltend 173 g Seignettesalz in 400 ccm Wasser gelöst, sowie 100 ccm einer Natronlauge mit 516 g Aetznatron im Liter), mit 25 ccm einprocentiger Glykoselösung durch zwei Minuten. Es entsprechen Milligramme Kupfer (y) Milligrammen Glykose (x):

y	*x*	*y*	*x*	*y*	*x*
10	4,5	175	88,6	350	182,3
25	12,0	200	101,7	375	197,6
50	24,6	225	115,0	400	212,0
75	37,3	250	128,3	425	226,5
100	49,9	275	141,9	450	240,6
125	62,5	300	155,6	470	252,4
150	75,5	325	169,4		

Die Kupferlösung wurde hierbei unverdünnt angewandt, woraus sich die geringen Differenzen leicht erklären; die aus

WEIN's Zahlen von LUFF (C. 93b, 166) abgeleitete Formel $y = 2{,}0420\ x - 0{,}7215\ x^2$ ist nach HOLZNER nicht genügend genau (C. 93b, 296).

Nach SALOMON (B. 14, 2711) ist ALLIHN's Verfahren absolut genau, wenn die Lösungen nahe an 1 Proc. Traubenzucker enthalten; sind sie aber sehr verdünnt, so tritt zuweilen, namentlich bei verzögertem Sieden, eine Vergrösserung des Reductionswerthes ein, und das gefällte Kupfer übersteigt dann die berechnete Menge. Aehnliche Fehler entstehen auch, wenn neben Glykose noch fremde Beimengungen vorhanden sind, selbst wenn diese für sich nicht reducirend wirken; ferner haften dann leicht Spuren von Kupferoxydul mit grosser Hartnäckigkeit den Gefässwänden an, und können, durch Auswischen mit einem kleinen, obenauf in das Asbeströhrchen zu legenden und mitzuverbrennenden Stückchen Filtrirpapier, nicht so leicht und sicher entfernt werden, wie dies z. B. LAUENSTEIN (Chz. 25, R. 355) annahm. Auch insofern ist die Gegenwart fremder organischer Stoffe nach Möglichkeit zu vermeiden, als unter Umständen beträchtliche Mengen von ihnen, vermuthlich in Form nicht näher bekannter Kupferverbindungen, in das Kupferoxydul mit übergehen, ihm hartnäckig anhaften, und auch durch eine, nach ELION's Vorschlag (R. 15, 116) zunächst vorzunehmende Oxydation im Luftstrome nicht zu beseitigen sind. In dieser Hinsicht ist es auch geboten, die zur Darstellung der Kupferlösung dienenden Reagentien einer sorgfältigen Prüfung zu unterwerfen; nicht nur das Wasser, der Kupfervitriol, und das Aetznatron sind ausschliesslich im reinsten Zustande anzuwenden, sondern namentlich auch das Seignettesalz, das im Handel sehr oft verunreinigt mit organischer Substanz und mit Ammoniumverbindungen vorkommt (SIEBEN, Z. 34, 867). Ebenso ist darauf zu achten, dass der Asbest nur in guter, reiner und langfaseriger Qualität zur Anwendung gelange, da anderenfalls merkliche Gewichtsverluste, und in Folge dessen Ungenauigkeiten der Analysen zu gewärtigen sind (MAERCKER, a. a. O.; KILLING, Z. ang. 1894, 431; ELION, a. a. O.; PFLÜGER, a. a. O.).

ALLIHN's Methode ergiebt nur dann übereinstimmende und vergleichbare Ergebnisse, wenn sie genau nach ALLIHN's Vorschriften ausgeführt wird; die Werthe verändern sich z. B. schon merklich, wenn in Folge hoher Lage des Laboratoriums das Wasser statt bei 100° bereits bei 95° kocht (TRAPHAGEN und COBLEIGH, Am. 21, 369), — was übrigens SONNTAG (Chz. 27, R. 98) nicht

bestätigt fand —, oder wenn man nach dem Aufkochen nicht sofort filtrirt, sondern weitersieden lässt (OST, Chz. 19, 1830). Auch nach den sehr eingehenden Untersuchungen PFLÜGER's (Pf. 66, 635; 69, 399) haften der ALLIHN'schen Methode gewisse Mängel an, die namentlich dann hervortreten, wenn es sich um die Bestimmung sehr geringer Zuckermengen handelt, wie bei vielen, dem Bereiche der Physiologie und Pathologie angehörigen Aufgaben; wie nämlich schon SALOMON, RUHSAM, und OST beobachteten, ist die, bei dem Aufkochen nach ALLIHN's Vorschrift stattfindende Reaction keine abgeschlossene, vielmehr erhält man bei zwei Minuten langem weiterem Kochen des kalt oder siedend hergestellten Gemisches von Glykose und Kupferlösung auch noch weitere grössere Mengen Kupfer (2 bis 3 Proc. der ALLIHN'schen Mengen), und die heisse Mischung scheidet, selbst wenn nicht weiter gekocht wird, noch etwa zehn Minuten lang neues Kupferoxydul aus (bis 4 Proc. der bei sofortigem Filtriren zu erhaltenden Menge), obgleich bei sinkender Temperatur auch etwas Kupferoxydul durch die zutretende Luft oxydirt und wieder gelöst wird. Die Verlängerung der Kochzeit, und die Höhe der Kochtemperatur sind also von grossem Einflusse auf das Ergebniss, und lassen ALLIHN's Zahlen zumeist als zu niedrig auskommen, ganz abgesehen davon, dass (ebenso wie die besten Filtrirpapiere) auch der Asbest mechanische, aber auch chemische Verluste bedingt, indem unter Umständen schon beim Filtriren kalter FEHLING-scher Lösung über 25 g Asbest bis 15,5 mg Kupfer in durch Wasser schwer löslicher Form zurückgehalten werden. Zur Bestimmung sehr kleiner Mengen Glykose sind daher die SOXHLET-schen und ALLIHN'schen Methoden durch andere, von PFLÜGER besonders zu diesem Zwecke ausgearbeitete zu ersetzen (s. unten).

Die Reduction des Kupferoxydules zu metallischem Kupfer kann man, statt durch Glühen im Wasserstoffstrome, nach BRUHNS (Chz. 21, R. 269) auch dadurch ausführen, dass man das in einem Tiegel befindliche, oder nach DEGENER (D. Z. 22, 72) direct in einem mit Asbest gefüllten Platinconus abfiltrirte Oxydul glühend macht, und mit reinem absolutem Methylalkohol oder Alkohol betropft. Nach ANDRLIK und HRANICKA (Z. B. 22, 219; Z. 47, 1076) bedient man sich am besten des von MENZEL vorgeschlagenen, später auch von KOMERS und PETZIWAL (Ö. 24, 294), DEFREN (Am. 18, 749) und Anderen gebrauchten GOOCH'schen Tiegels; das in diesem, auf einer Schicht reinsten Asbestes befindliche Kupferoxydul erhitzt man in der directen Flamme zum

Glühen, und setzt den glühenden Tiegel in ein entsprechendes, mit etwas Methylalkohol beschicktes Becherglas, worauf unter dem Einflusse der alkoholischen Dämpfe alsbald Reduction stattfindet. Für kleine Mengen Oxydul lässt sich der Tiegel, ohne jedesmalige Herrichtung, bei mehreren Analysen benutzen.

Eine besondere Modification der ALLIHN'schen Methode, durch die er die, auch von ihm erkannten, oben erwähnten Uebelstände zu vermeiden suchte, schlug KJELDAHL vor (N. Z. 37, 29); er verwendet eine concentrirtere Natronlauge (mit 650 statt 500 g Aetznatron im Liter), und kocht mit 15, 30, oder 50 ccm Kupferlösung, aber stets bei 100 ccm Gesammtvolum, 20 Minuten im Wasserbade, und zwar, um den störenden Einfluss des Luftsauerstoffes auszuschliessen, in Gefässen von stets genau gleicher Oberfläche, durch die entweder ein Wasserstoffstrom geleitet wird, oder ein mittelst Pyrogallussäure vom Sauerstoffe befreiter Leuchtgasstrom. Die Mengen Glykose, die den erhaltenen Milligrammen Kupfer entsprechen, müssen besonderen von KJELDAHL berechneten Tabellen entnommen werden, da die Werthe von den ALLIHN'schen abweichen, und ausserdem, je nachdem 15, 30, oder 50 ccm Kupferlösung zur Anwendung kamen, auch unter einander verschieden sind. Nach Versuchen von BRUHNS (Chz. 22, R. 180 und 229; Z. 49, 370; N. Z. 41, 105) ist die Benutzung der alkalireicheren Kupferlösung unnöthig und unter Umständen sogar nachtheilig, das 20 Minuten lange Kochen erweist sich als erschwerend und zeitraubend, und die Einflüsse des Luftzutrittes lassen sich schon durch Wahl passender Normalgefässe genügend ausgleichen, so dass das Verfahren in keiner Hinsicht besondere Vortheile bietet. Anderer Ansicht ist WOY (C. 97 b, 986), der es in abgeänderter Form warm empfiehlt (s. unten).

Die gewichtsanalytische Bestimmung des Traubenzuckers kann auch in der Weise ausgeführt werden, dass man das gefällte Kupferoxydul im offenen Platintiegel glüht, wobei es in Kupferoxyd übergeht, das als solches gewogen wird; die Resultate sind aber nach SCHEIBLER (Z. 9, 820; N. Z. 11, 165) wenig zuverlässig, weil sie von zahlreichen Nebenumständen abhängen, z. B. schon vom Grade des Luftzutrittes, und von der reducirenden Wirkung der Flammengase (GRÜNHUT, Chz. 18, 447), und weil die Oxydation des Kupferoxyduls nur langsam, und häufig nicht vollständig erfolgt. Nach GRÜNHUT (a. a. O.), NIHOUL (Chz. 17, 500; 18, 881), KILLING (Z. ang. 1894, 431) und PRAGER (Z. ang. 1894, 520), ist die wesentliche Fehlerquelle darin zu suchen,

dass beim Glühen kleine Klümpchen Kupferoxyd entstehen, die wechselnde Mengen des Oxyduls mechanisch einschliessen, und dessen Oxydation verhindern. Es gelingt nun auf folgende Weise, Klümpchenbildung zu vermeiden, und dann auch mittelst dieser einfachen Glühmethode völlig richtige und genau zuverlässige Zahlen zu erhalten: Das Kupferoxydul sammelt man auf einem Doppelfilter, wäscht aus, trocknet (was in etwa 15 bis 20 Minuten geschehen kann), bringt den Niederschlag möglichst vollständig auf ein Glanzpapier, und verascht das Filter für sich im Platintiegel; die Asche lässt sich mittelst eines gut ausgeglühten Platindrahtes zu einem feinen Pulver zerdrücken. Nach völligem Erkalten bringt man das Kupferoxydul vom Glanzpapier in den Tiegel, und erhitzt diesen nun mit einer ganz kleinen Flamme, unter stetem Rühren mit einem ausgeglühten Platindrahte, wobei sich das Oxydul in ein ganz feines Pulver von Oxyd verwandelt; wenn dies geschehen ist, erhitzt man den bedeckten Tiegel noch einige Minuten mit grösserer Flamme, und führt dann die Analyse in bekannter Weise zu Ende; das Gewicht der Filterasche und des vom Filter zurückgehaltenen Kupfers, das man durch Vorversuche ein- für allemal bestimmt, bringt man vom Resultate in Abzug. Auf solche Weise ausgeführt, liefert diese Methode Zahlen, die mit den durch Reduction im Asbeströhrchen erhaltenen vollkommen übereinstimmen, und ist dabei kürzer und einfacher wie jene (PRAGER, Z. ang. 1894, 520).

Nach FARNSTEINER (N. Z. 35, 111 und C. 97b, 435) kann die Oxydation des Kupferoxyduls zu Kupferoxyd auch im Asbeströhrchen selbst geschehen, indem man es, nach dem Waschen des Oxyduls mit Wasser, Alkohol und Aether, mit der Saugpumpe verbindet, und in wagerechter Stellung, unter stetem Umdrehen (wie beim Ausziehen eines Glasrohres) allmählich über mässiger Flamme erhitzt, bis alles Wasser aus dem Asbestpfropfen ausgetrieben ist; setzt man dann die Oxydulschicht der vollen Flamme aus, so erfolgt plötzlich ein lebhaftes und anhaltendes Aufglühen, nach dessen Beendigung man so lange mässig weiter erhitzt, bis Asbestfüllung und Kupferoxyd eben neu zu glühen beginnen, worauf man erkalten lässt und wägt. Nach HEFELMANN (C. 95b, 1091), BOLM (C. 99b, 686), FERNAU (Ö. 29, 172), und SONNTAG (C. 27, R. 98) ist dieses Verfahren, das sich auch mittelst des GOOCH-Tiegels ausführen lässt, zuverlässig, sicher und rasch, da die gesammte Glühdauer, selbst für 0,3 g Niederschlag, 10 bis 15 Minuten, und die eigentliche Operation vier bis

fünf Minuten nicht überschreitet. Für die, den gewogenen Milligrammen Kupferoxyd entsprechenden Milligramme metallischen Kupfers hat FERNAU eine Tabelle berechnet (a. a. O.), der folgende Werthe entnommen sind:

CuO mg	Cu mg	CuO mg	Cu mg	CuO mg	Cu mg	CuO mg	Cu mg	CuO mg	Cu mg	CuO mg	Cu mg
10	8,0	110	87,8	210	167,7	310	247,5	410	327,4	510	407,3
20	16,0	120	95,9	220	175,7	320	255,6	420	335,4	520	415,3
30	24,0	130	103,8	230	183,7	330	263,6	430	343,4	530	423,3
40	31,9	140	111,8	240	191,6	340	271,6	440	351,4	540	431,3
50	39,9	150	119,8	250	199,6	350	279,6	450	359,3	550	439,2
60	47,9	160	127,8	260	207,6	360	287,5	460	367,2	560	447,2
70	55,9	170	135,7	270	215,6	370	295,5	470	375,2	570	455,2
80	63,9	180	143,7	280	224,4	380	303,5	480	382,2	580	463,2
90	71,9	190	151,7	290	231,6	390	311,5	490	391,3	—	—
100	79,8	200	159,7	300	239,6	400	319,4	500	399,3	—	—

Ein ähnliches Verfahren, das auf einer Modification des oben erwähnten KJELDAHL'schen beruht, empfahl WOY (C. 97b, 986). Benutzt werden Lösungen von 69,278 g Kupfervitriol bezw. 130 g reinem Aetznatron zu einem Liter, ferner gepulvertes Seignettesalz; um 15, 30, oder 50 ccm Kupferlösung darzustellen, löst man in einem ERLENMEYER'schen 150 ccm-Kölbchen 2,6, 5,2, oder 8,65 g frisch gewogenes Seignettesalz in 7,5, 15, oder 25 ccm Natronlauge, fügt 4,5, 15, oder 25 ccm der Kupfersulfatlösung, und die entsprechende Menge der verdünnten Glykoselösung hinzu, erhitzt die gesammte Flüssigkeit (100 ccm) unter Durchleiten eines Wasserstoff- oder eines vom Sauerstoff befreiten Leuchtgas-Stromes genau 20 Minuten im siedenden Wasserbade, filtrirt das Oxydul sofort ab, und wägt es in der Form von Kupferoxyd. Zur Vermeidung von Umrechnungen hat WOY Tabellen aufgestellt[1]), denen nachstehende Werthe (s. Tabelle auf S. 599) entnommen sind.

Nach PFLÜGER's Untersuchungen (a. a. O.) ist die Kupferoxyd-Methode, falls die Resultate auch bei Bestimmung kleiner Glykosemengen völlig genau und gleichbleibend sein sollen, ausschliesslich in folgender Form zur Anwendung zu bringen: 30 ccm Kupfersulfatlösung (in 500 ccm 34,639 g krystallisirten Kupfervitriol enthaltend), 30 ccm Seignettesalzlösung (in 500 ccm 173 g

[1]) Sonderabdruck: Weimar 1897, bei Steinert.

Es entsprechen CuO mg:	Für 15 ccm Lösung		Für 30 ccm Lösung		Für 50 ccm Lösung	
	Cu mg	Glykose mg	Cu mg	Glykose mg	Cu mg	Glykose mg
5	4,0	1,7	—	—	—	—
25	20,0	9,5	—	—	—	—
50	39,9	18,6	39,8	17,8	—	—
75	59,9	28,9	59,9	27,0	—	—
100	79,0	40,0	79,9	36,6	—	—
125	99,8	52,2	99,8	46,3	—	—
150	111,8	65,8	119,8	56,5	119,8	54,0
175	—	—	139,8	67,0	139,8	63,6
200	—	—	159,7	77,9	159,7	73,7
225	—	—	179,7	89,2	179,7	83,8
250	—	—	199,7	101,6	199,7	93,4
275	—	—	219,6	113,6	219,6	103,7
300	—	—	239,6	126,9	239,6	114,3
325	—	—	259,6	140,9	259,6	125,2
350	—	—	—	—	279,5	136,3
375	—	—	—	—	299,5	147,8
400	—	—	—	—	319,4	159,4
425	—	—	—	—	339,4	171,5
450	—	—	—	—	359,4	184,0
475	—	—	—	—	379,3	196,9
500	—	—	—	—	399,3	210,2
525	—	—	—	—	419,3	224,3

Seignettesalz und 125 g festes Aetzkali enthaltend), 60 ccm reinstes destillirtes Wasser, und 25 ccm der Glykoselösung (etwa 100 mg Glykose enthaltend) füllt man in ein 300 ccm-Becherglas, setzt dieses in die Mitte eines durch zwei Vierbrenner erhitzten, lebhaft siedenden Wasserbades (dessen Temperatur durch die des nachfliessenden kalten Wassers nicht beeinflusst werden darf), lässt genau 30 Minuten kochen, giebt sofort 130 ccm kaltes Wasser zu, bringt die Flüssigkeit in den Cylinder eines PFLÜGER'schen Filtrirapparates, dessen Papier schon vorher einige Male mit Wasser ausgewaschen wurde, und setzt die Saugpumpe an: 280 ccm filtriren meist in acht bis zehn, zuweilen aber erst in 25 bis 30 Minuten, und das Auswaschen mit 800 bis 900 ccm Wasser dauert 15 bis 60 Minuten. Man spült nun, am besten mittelst PFLÜGER's Spritzflasche, den Niederschlag möglichst auf einmal auf ein Filter, hilft mit Pinsel und Spritzflasche nach, saugt das Wasser ab, spritzt den noch recht nassen Niederschlag in eine grosse Platinschale, bringt ihn durch

Aufrühren zu gleichmässigem, tapeten-artigem Absitzen, und trocknet hinter einander im Sandbade, auf einem Platinbleche über der Bunsenflamme (30 bis 60 Minuten), mittelst der Zange über der freien Flamme bis zum Schwarzwerden des ganzen Belages, und zuletzt im Gebläse (unter Fernhaltung der Flammengase vom Inneren). Kleine Reste Oxydul, die auf dem Filter geblieben sein sollten, führt man für sich in Oxyd über, und schmilzt dieses vor dem Gebläse bis zur Sinterung. Es entsprechen

12,5	25,0	37,5	50,0	75,0	100,0 mg	Glykose
43,0	74,2	105,4	137,9	201,8	265,2 mg	Kupferoxyd
33,6	59,2	84,1	110,4	161,1	211,6 mg	Kupfer,

und es findet demnach, wie auch die graphische Construction zeigt, directe Proportionalität zwischen Glykose und Kupferoxyd statt. Die Werthe sind höher als die von ALLIHN, weil dessen Methode Oxydul-Verluste beim Filtriren bedingte, und auf eine unzureichende Kochzeit begründet war.

Eine directe, die Anwendung von Asbestfiltern umgehende Oxydation des Kupferoxyduls zu Kupferoxyd mittelst Salpetersäure hat SOLTSIEN vorgeschlagen (C. 1901, 343); auch versuchte er das Kupfer schliesslich in Form von Sulfat zur Wägung zu bringen (Chz. 26, 637), was SCHUMANN jedoch umständlich und ungenau befand (Chz. 26, 605).

Die unmittelbare Wägung des Kupferoxyduls selbst empfahl zuerst AMBÜHL (Chz. 21, 138); er wusch das im Asbeströhrchen befindliche Oxydul mit Wasser, Alkohol und Aether aus, trocknete eine Stunde bei 100°, und brachte sofort zur Wägung; saugt man durch das heiss gewordene Röhrchen mittelst der Pumpe eine Minute lang Luft, so genügt auch viertelstündiges Trocknen im Wasser-Trockenschranke (FREYER, C. 99, 548). Die Benutzung des Asbeströhrchens lässt sich auch ganz umgehen, wenn man die Fällung des Oxyduls im bei 110° siedenden Chlorcalcium-Bade in geeigneten Röhrchen vornimmt, diese abcentrifugirt, die klare Lösung abgiesst, das Oxydul zweimal mit siedendem Wasser wäscht, und es nach dem Abcentrifugiren fünf Minuten im Luftbade bei 150° trocknet (MEILLÈRE und CHAPELLE, Bl. III, 21, 515; J. ph. VI, 10, 395); dieses Verfahren ist nach PELLET (Bl. Ass. 17, 776) und DUYK (Bl. B. 16, 173) sehr brauchbar, erfordert aber zunächst Umrechnungen der von den Verfassern angegebenen Gleichungen und Tabellen, weil Kupferlösung und Arbeitsweise nicht die allgemein gebräuchlichen waren. Eine

Modification, die auch die Anwendung gewöhnlicher FEHLING-scher Lösung und die eines einfacheren Schleuderapparates gestattet, beschrieb DUCHAČEK (Z. B. 27, 678); doch haftet ihr wieder der erhebliche Nachtheil an, dass statt 0,25 nur 0,0625 g Glykose gelöst werden können.

Während AMBÜHL selbst, sowie FREYER (a. a. O.) und HARTMANN (Chz. 24, R. 355) die Methode der Kupferoxydul-Wägung hauptsächlich für solche Fälle empfahlen, in denen absolute Genauigkeit nicht verlangt wird, zeigte PFLÜGER (a. a. O.; Pf. 93, 166), dass bei geeigneter Arbeitsweise auch diese, und zwar gerade wenn es sich um Bestimmung ganz kleiner Glykosemengen handelt, sehr wohl erreicht werden kann, vorausgesetzt natürlich, dass keine fremden, das Oxydul verunreinigenden Substanzen zugegen sind. Um den nach SOXHLET's und ALLIHN's Verfahren unvermeidlichen chemischen und mechanischen Oxydul-Verlusten vorzubeugen, wendet PFLÜGER ein eigenthümliches, kleines, nur an einer Stelle zu einer erbsengrossen Blase aufgetriebenes Filtrirröhrchen an, das nur 0,1 g Asbest enthält. Dieser muss einer gründlichen Vorbehandlung unterworfen werden: man legt ihn einige Tage in rothe, rauchende Salpetersäure, wäscht mit Wasser aus, bis dieses neutral und absolut klar abläuft, trocknet, zertheilt die weichsten, langfaserigsten Strähne auf einer Glasplatte mit der Präparirnadel in einzelne Fäden, und füllt diese ohne starken Druck sorgsam dicht in die Röhrchen. Alle Röhrchen, deren Gewicht beim probeweisen Filtriren von Salpetersäure (specifisches Gewicht 1,4) und FEHLING'scher Lösung nicht völlig constant bleibt, und die gegen Kupferoxydul nicht absolut dicht sind, müssen ausgeschieden werden, und auch die übrigen sind regelmässig immer wieder nachzuprüfen. Das, ebenso wie bei PFLÜGER's Kupferoxyd-Methode abgeschiedene Oxydul bringt man mittelst Spritzflasche und Pinsel durch einen Trichter in das Röhrchen, wäscht mit 200 ccm Wasser, dann zwei- bis dreimal mit Alkohol von 96 Proc., und zuletzt zweimal mit absolutem Aether, wobei stets ganz gleichmässig zu filtriren ist, so dass 270 bis 290 ccm binnen 10 bis 30 Minuten durchlaufen, und der Niederschlag stets genügend nass bleibt; man erwärmt nun vorsichtig bei 70°, bis der Aether verdunstet ist, trocknet im heissen trockenen Luftstrome bei 100° (wobei das Oxydul nicht verändert wird), schliesslich bei 100 bis 120°, wägt, und berechnet auf Kupfer. Die Beziehungen zwischen mg Glykose, Oxydul und Kupfer zeigt folgende Tabelle:

mg Glykose:	12	20	30	40	50	60	70	80	90
mg Cu_2O :	36,8	55,8	79,1	101,9	124,8	147,8	170,8	193,6	216,3
mg Cu :	32,8	49,6	70,2	90,5	110,8	131,2	151,6	171,9	192,1
mg Glykose:	100	110	120	130	140	150	160	170	180
mg Cu_2O :	239,0	261,3	283,6	305,4	326,6	347,8	367,7	387,5	406,8
mg Cu :	212,3	232,1	252,0	271,2	290,1	308,9	326,4	344,1	361,2
mg Glykose:	190	200	210	220	230	240	250		
mg Cu_2O :	425,6	444,3	462,1	479,9	497,0	513,3	529,7		
mg Cu :	377,9	394,5	410,2	425,9	441,1	455,7	470,3.		

Enthalten also 25 ccm Glykoselösung 0,05 bis 0,4 Proc. Traubenzucker, so sind die Mengen Glykose und Kupferoxydul genau proportional; bei über 0,4 Proc. hört dies auf, weil die Oxydation in Folge des geringen Kupferüberschusses nicht mehr im nämlichen Grade erfolgt; bei unter 0,05 Proc. werden die Resultate ungenau, weil bei so kleinen Mengen Oxydul leicht ein Filtrationsverlust entsteht, und weil die FEHLING'sche Lösung schon für sich 9 bis 10 mg Kupfer abscheidet (durch Selbstreduction); solche Flüssigkeiten, die also in 25 ccm weniger als 12,5 mg Traubenzucker enthalten, können daher nur unter Zusatz einer kleinen Menge 0,2 procentiger Glykoselösung untersucht werden. PFLÜGER'S Methode ist, wie auch FREYER und KATZ (C. 1900, 520) bestätigen, sehr genau und zuverlässig, bildet, sobald die Röhrchen (die man oft wieder benutzen kann) einmal beschafft sind, keinerlei Schwierigkeiten, und ergiebt stets dieselben Resultate wie die Reduction zu metallischem Kupfer. Durch Wahl einer kupferreicheren FEHLING'schen Lösung dürfte vermuthlich durchgehende Proportionalität zwischen Glykose und Kupferoxydul zu erzielen sein, denn die Gesammtmenge des Oxyduls besteht anscheinend aus zwei Summanden, einem, der genau der Glykosemenge proportional, und einem, der (durch Selbstreduction entstanden) der vorhandenen Kupfermenge proportional, von der Glykosemenge aber unabhängig ist, — vorausgesetzt, dass der Luftzutritt abgehalten, und nach dem Kochen nicht mit Wasser verdünnt wird.

Zu einem für alle Fälle constanten Reductions-Verhältnisse glaubte auch DEGENER durch Wahl einer besonderen Kupferverbindung, des basisch weinsauren Kupferoxydnatrons, gelangen zu können (Z. 31, 349 und 357; 32, 736); nach ALLIHN befand er sich aber hierbei im Irrthume (Z. 32, 607). Hingegen scheint seine Vermuthung, dass der eigentliche charakteristische Bestandtheil der FEHLING'schen Lösung ein complexes Alkali-Kupfer-Tartrat sei, der Wahrheit nahezukommen; Gewissheit hierüber

lässt sich aber auch aus den späteren Untersuchungen nicht schöpfen. So z. B. erklärt KAHLENBERG (Z. Ph. 17, 588) den betreffenden Körper für eine Verbindung

$$\begin{matrix} COOK.(CHOH)_2.COO.Cu \\ COOK.(CHOH)_2.COO.Cu \end{matrix} \Big> O,$$

LUFF (C. 98 b, 393) für ein dem krystallisirten Kalium-Kupferoxyd-Citrat $K_6Cu(C_6H_4O_7)_2 . 6 H_2O$ analoges Tartrat, MASSON und STEELE (C. 99 b, 29) für ein Doppelsalz $C_{12}H_9K_3Cu_4O_{19} . 4 H_2O$ und BULLNHEIMER und SEITZ (B. 32, 2350; 33, 817) für das Alkalisalz einer Kupferoxyd-Weinsäure, oder für eine Doppelverbindung je eines Molecüles basischen Alkalitartrates und Kupferoxyd-Monotartrates. Nach WOHL bieten die Formeln

$$COOH.CHOK.CHOCu(OH).COONa,$$

oder auch

$$\begin{matrix} COOH & HOOC \\ \dot{C}HOK & KOH\dot{C} \\ \dot{C}HO—Cu—OH\dot{C} \\ \dot{C}OONa & NaOO\dot{C} \end{matrix}$$

die grösste Wahrscheinlichkeit.

Von den zahlreichen anderen Vorschlägen, die zur volumetrischen oder gewichtsanalytischen Bestimmung des Kupferoxyduls gemacht wurden, seien hier nur die wichtigsten kurz erwähnt, da sie den beschriebenen meist an Genauigkeit nicht gleichkommen, und häufig überhaupt nicht gründlich durchgearbeitet sind. Nach SCHWARZ (A. 84, 84), MOHR (F. 12, 296), NEITZEL (Ö. 22, 16), KALMANN (Ö. 25, 43), DEGENER (D. Z. 22, 72), MÜLLER (Chz. 22, R. 187), sowie WOOD und BERRY (C. 1903, 1378) soll man das Kupferoxydul mit saurer Eisenoxydsulfat-Lösung oxydiren und dann mit Chamäleon titriren; BRUNNER und STRIEGLER (Chz. 20, R. 268) oxydiren mit Chromsäuregemisch, CAVEN und HILL (C. 98, 476) mit Kaliumpermanganat, und tritriren mit Eisenoxydul-Ammoniumsulfat und Chamäleon, bezw. mit Oxalsäure zurück; SONNTAG oxydirt mit Ferriammonsulfat und Schwefelsäure und titrirt mit Chamäleon zurück (Chz. 27, R. 98), was unter bestimmten Vorsichtsmaassregeln weit genauer ausfällt, als die directe Oxydation mit Chamäleon. HOLDEFLEISS löst das Oxydul in Salpetersäure, dampft ein, und glüht (L. J. 1877, 243), wobei nach SOXHLET leicht etwas basisches Kupfernitrat durch Sublimation verloren geht, was indessen NIHOUL (Chz. 17, 500 und 18, 881) sowie PFLÜGER (Pf. 69, 399) nicht

fanden. RUOSS fällt die salpetersaure Lösung mit Natronlauge und verfährt dann alkalimetrisch (F. 37, 426), PERROT (B. 9, 19) und ULBRICHT (B. 10, 128) titriren sie mit Cyankalium, RIEGLER (C. 95 b, 322 und F. 37, 22) und LEHMANN (C. 97 b, 233) mit Jodkalium; PINETTE (Chz. 21, 395) und GÉDULD (Mon. IV, 2, 62) setzen ihr Ammoniak zu, und behandeln dann, der Erstere mit Cyankalium, der Letztere mit Chlorsilber, wobei Kupferchlorid entsteht, das man mittelst Silbernitrat titrirt. Nach einem, von PAVY schon 1878 gemachten Vorschlage kann man die salpetersaure Lösung elektrolysiren (FORMANEK, Z. B. 14, 178 und C. 98, 1243; ROSS, Chz. 17, R. 112; OPPERMANN, C. 95, 899; LÉVY, Bl. Ass. 14, 987; TARULLI, G. 26, 485 und N. Z. 38, 121), was zwar genau, aber unbequem und sehr zeitraubend ist. EHRMANN (Bl. Ass. 10, 536) tropft auf das Kupferoxydul Kalium- oder Natrium-Platinchloridlösung bis zur völligen Entfärbung, und wägt das auf dem Filter zurückbleibende metallische Platin; REALE behandelt mit Schwefelammonium und wägt als Schwefelkupfer Cu_2S (G. 31, 452); RIEGLER kocht mit Hydrazinsulfat nebst alkalischer Seignettesalzlösung und misst den frei entweichenden Stickstoff (Chz. 25, R. 167); MAQUENNE versetzt mit Jodkalium und Schwefelsäure, und titrirt das frei gewordene Jod mit Natriumhyposulfit (Bl. III, 19, 926); BUISSON bringt statt des Jodkaliums Jodzink in Vorschlag (Bl. Ass. 20, 429 und 470). Nach JEAN (C. r. 73, 1397) löst man das Oxydul in Salzsäure, macht die Lösung alkalisch, und giesst sie in ammoniakalische Silbernitrat-Lösung ein; nach SALKOWSKI (H. 17, 239) löst man in Salzsäure, und fällt aus der ganz schwach sauren Flüssigkeit mittelst Rhodanammonium Rhodankupfer. Gemäss der in Frankreich viel gebrauchten Methode von SIDERSKY (Z. 32, 779) löst man das Kupferoxydul in heisser Normal-Salzsäure, oxydirt das Chlorür zu grünem Chlorid, am besten unter Zusatz von etwas Kaliumchlorat, titrirt in der verdünnten Lösung die frei gebliebene Säure mit Normalalkali zurück, und berechnet aus dem Verbrauche hieran die entsprechende Kupfermenge; man kann aber auch das Kupferoxydul z. B. in 25 ccm Normal-Schwefelsäure lösen, mit einigen Krystallen Kaliumchlorat vorsichtig erhitzen, wobei die Reaction $3\,Cu_2O + 6\,H_2SO_4 + KClO_3 = KCl + 6\,H_2 + 6\,CuSO_4$ erfolgt, nach dem Abkühlen 25 ccm Normal-Ammoniak zusetzen, die nunmehr tiefblaue Lösung mit n-Schwefelsäure zurücktitriren, bis die blaue Farbe auch beim Schütteln nicht mehr wiederkehrt, und so die Menge der mit Kupfer in Ver-

bindung getretenen Säure, und hieraus die des Kupfers selbst berechnen (J. fabr. 29, 24).

Auf rein physikalischem Wege lässt sich die Menge des Kupferoxyduls nach GAUD feststellen (C. r. 119, 478), indem man sein Volumen in einem Pyknometer ermittelt, und das Gewicht mit Hülfe der bekannten Zahl für die Dichte des trockenen Oxyduls (5,881) berechnet.

Statt des Kupferoxyduls kann man auch das nicht reducirte Kupferoxyd der FEHLING'schen Lösung bestimmen. Hierzu empfehlen: WEILL die Titration mit Zinnchlorür (F. 11, 284; C. r. 134, 115); PELLAT die mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung (C. 92, 508); MAUMENÉ die mit Schwefelnatrium (J. fabr. 1868, 17); POLITIS (J. ph. V, 20, 62; Z. 39, 955), LEHMANN (a. a. O.), RIEGLER (a. a. O.), MAQUENNE (a. a. O.), und SCHOORL (Z. ang. 1899, 635) die mit Jodkalium und Natriumhyposulfit; ALLESSANDRI die mit Schwefelsäure in mit Ammoniak übersättigter essigsaurer Lösung (Bl. Ass. 7, 556); RUOSS die mit Alkali und Phenolphtaleïn (F. 35, 143); BERNARD die mit Cyankalium (C. 1901, 916); STOLLE die mit Cyankalium in ammoniakalischer Lösung (Z. 51, 111; C. Z. 11, 1271); ARNOLD die mit Rhodankalium in schwefelsaurer Lösung (F. 20, 331; s. PFLÜGER, Pf. 69, 399); LEY und DICHGANS (C. 1903 b, 772) die mit Ferricyankalium in salzsaurer Lösung; PATTERSON die mit Glykose- oder Invertzucker-Lösung von bekanntem Gehalte (Z. 35, 321). RIEGLER erwärmt mit überschüssigem salzsaurem Phenylhydrazin, macht einen Parallelversuch mit einem gleichen Volum FEHLING'scher Lösung, und berechnet aus der Differenz der entwickelten Mengen Stickstoff die des Traubenzuckers (C. 96 b, 602). Nach BRUTTINI (C. 88, 307) und SIDERSKY (Bl. Ass. 15, 1134) lassen sich auch colorimetrische Verfahren anwenden, z. B. Vergleiche der ursprünglichen und der theilweise entfärbten FEHLING'schen Lösung, auch nach Blaufärbung mit Ammoniak, Rothfärbung mit Essigsäure und Ferrocyankalium, u. s. f.

Um die Einwirkung des freien Alkalis auf die Glykose, sowie auf organische Stoffe, die sie begleiten können, gänzlich zu vermeiden, wurde die Bestimmung des Traubenzuckers auch mit solchen Lösungen versucht, die freies Alkali überhaupt nicht enthalten. LÖWENTHAL und LENSSEN (J. pr. I, 85, 321) benutzten eine Lösung von 31,24 g Kupfervitriol, 93,72 g Weinsäure, und 562,32 g krystallisirter Soda in einem Liter Wasser, POSSOZ (C. r. 1874, 721) eine Lösung von 50 g Kupfervitriol, 300 g Seignette-

salz, 100 g Soda, und 150 g Natriumbicarbonat in einem Liter Wasser, SOLDAINI (B. 9, 1126; Z. 40, 792) eine Lösung von 15 g gefälltem Kupfercarbonat und 416 g Kaliumbicarbonat in 1400 ccm Wasser. Statt das Kupfercarbonat erst fertig darzustellen, kann man auch den Kupfervitriol in die Kaliumbicarbonatlösung eintragen (SOLDAINI, Z. 39, 933); eine zehntel-normale Lösung, die im Liter 3,464 g Kupfervitriol und 297 g Kaliumbicarbonat enthält, ist ihrer grossen Empfindlichkeit wegen zur Untersuchung verdünnter Glykoselösungen sehr geeignet, da sie, bei zehn Minuten langem Kochen, selbst 0,0005 Traubenzucker in 10 ccm unmittelbar, und 0,000 25 noch durch den auf dem Boden einer Porcellanschale sichtbaren Niederschlag erkennen lässt.

In neuerer Zeit wurde die SOLDAINI'sche Lösung namentlich von DEGENER und SCHWEITZER (Z. 36, 183) warm empfohlen, da sie ausserordentlich haltbar ist, fünf Minuten auf freier Flamme oder im Salzbade erhitzt, weder für sich, noch bei Zusatz von Wasser einen Niederschlag giebt, und von gewissen fremden Stoffen nicht reducirt wird, z. B. von Dextrin, Dextran und ähnlichen Gummistoffen, oder von dem in manchen Rohzuckern vorkommenden Brenzcatechin (LIPPMANN, B. 20, 3298). BODENBENDER und SCHELLER (Z. 37, 138), sowie SCHELLER (D. Z. 14, 1098), bereiteten die Lösung durch Eintragen von 15,8 g Kupfervitriol in eine heisse Lösung von 594 g Kaliumbicarbonat, 15 Minuten langes Erhitzen im Dampfbade, und Auffüllen der völlig erkalteten Flüssigkeit zu zwei Litern, wobei alles Kupfer gelöst bleibt; diese Lösung zeigte bei 40° Bx. 1,18 specifisches Gewicht, sollte von absolut gleichmässiger Zusammensetzung und völliger Haltbarkeit sein, und bei fünf Minuten Kochzeit und Anwendung etwa halbprocentiger Zuckerlösung ein constantes Reductionsverhältniss aufweisen. HERZFELD (Z. 38, 630 und 722), sowie auch STRIEGLER (Z. 39, 773) fanden aber keine einfache Proportionalität zwischen Zucker und Kupfer, auch gelang es nicht, Lösungen von gleichbleibendem Kupfergehalte und gleichmässiger Alkalität regelmässig herzustellen. Um dieses Ziel zu erreichen, führte STRIEGLER weitere Untersuchungen aus (Z. 39, 773; 42, 457), auf Grund deren er eine Lösung empfahl, die bereitet wird, indem man 150 g Kaliumbicarbonat und 101,4 g neutrales Kaliumcarbonat (K_2CO_3) in 600 ccm Wasser von 50° C. löst, 100 ccm einer Lösung von 34,639 g Kupfervitriol in 500 ccm Wasser zufügt, und auf einen Liter auffüllt. Diese Lösung enthält nicht mehr Kaliumbicarbonat, als bei gewöhnlicher Temperatur gelöst

bleiben kann, und ist unverdünnt selbst bei halbstündigem Kochen vollkommen beständig; beim Kochen unter Zusatz von fünf Volumen Wasser lässt sie aber einen flockigen grünblauen Niederschlag von Kupferhydroxyd ausfallen, der beim Erwärmen in schwarzes Kupferoxyd übergeht. Diese Zersetzung, die in ähnlicher Weise auch bei SOLDAINI's ursprünglicher Lösung erfolgt, und besonders auch beim Auswaschen des gefällten Kupferoxyduls mit heissem Wasser eintreten kann, hält STRIEGLER für die Hauptursache der ungleichmässigen Resultate, die bei Anwendung SOLDAINI'scher Lösung beobachtet wurden; seine Folgerung, dass letztere das Kupfer als Hydroxyd gelöst enthalte, ist indessen nach OST (Z. 40, 361) nicht zutreffend, vielmehr ist es als Kupfer-Kalium-Monocarbonat vorhanden, das sich beim Verdünnen, unter Ausscheidung basischer Kupfercarbonate, theilweise zersetzt.

HERZFELD (Z. 40, 52 und 185) kann der SOLDAINI'schen Lösung der FEHLING'schen gegenüber in keiner Weise den Vorzug geben: sie enthält nur $^1/_5$ so viel Kupfer als diese, — ein Fehler, dem PELLET (Bl. Ass. 14, 145) durch Veränderung der SOLDAINIschen Vorschrift abzuhelfen suchte —, kann nur bei ganz bestimmter Verdünnung verwendet werden, da 50 ccm mit 150 ccm Wasser gekocht schon Kupferoxydul fallen lassen, erfordert die Anwendung von 150 ccm Lösung und zehn Minuten Kochzeit (deren Abänderung das Ergebniss erheblich beeinflusst!), und liefert ein feinkörnigeres und schwerer filtrirbares Kupferoxydul. Sind ferner unreine Lösungen zu untersuchen, so muss man, um gute Fällungen zu erhalten, vorher jedenfalls mit Bleiessig klären, was insofern sehr unbequem und störend ist, als die SOLDAINIsche Lösung für Bleisulfat, ebenso auch für Calciumsalze und dergleichen, nur ein sehr geringes Lösungsvermögen besitzt. STRIEGLER hatte daher vorgeschlagen, die Calciumsalze mittelst Soda zu beseitigen; da aber durch Soda Glykose zerstört wird (BAUMANN und OTTO, Z. 41, 685), so empfahl er später (Z. 42, 457), die Calciumsalze mittelst einer Flüssigkeit auszufällen, die bereitet wird, indem man 25 g Oxalsäure in Wasser löst, so viel Soda zufügt, bis ein starker Niederschlag von Natriumbicarbonat entsteht, und zu 500 ccm auffüllt; mit dieser soll man bis zum beginnenden Kochen erhitzen, wobei ein Ueberschuss unschädlich ist.

Eine andere Kupferlösung, die kein freies Alkali enthält, ist die von OST (B. 23, 1035 und 3003; Z. 40, 361 und 41,

97): man löst in 700 ccm warmem Wasser 250 g neutrales Kaliumcarbonat (unter Berücksichtigung seines Wassergehaltes!) und 100 g Kaliumbicarbonat, fügt eine Lösung von 23,5 g Kupfervitriol zu, rührt um, bis alles gelöst ist, füllt zu einem Liter auf, und filtrirt, wenn nöthig. Diese Lösung ist beim Aufbewahren, Kochen und Eindampfen völlig beständig, trübt sich bei Zusatz von vier Volumen kalten Wassers nicht im Geringsten, und giebt beim Kochen mit $^1/_2$ Volumen Wasser nur Spuren eines Kupferoxyd-Randes. Zur Bestimmung sehr geringer Zuckermengen kann man eine $^1/_5$-normale Lösung benutzen, von der 100 ccm, bei fünf Minuten langem Kochen mit 50 ccm Glykoselösung, die etwa 40 mg Traubenzucker enthält, noch völlig entfärbt werden. Gänzliche Entfärbung, so dass man bei Untersuchung reiner Glykose wasserhelle Lösung erhält, tritt aber auch bei der Normallösung ein; diese ergiebt $1^1/_2$- bis zweimal mehr Kupfer als FEHLING'sche Lösung, ist gegen eine Verlängerung oder Verkürzung der Kochzeit um eine bis zwei Minuten viel weniger empfindlich als diese, und gewährt daher höhere Genauigkeit.

Eine noch bessere, empfindlichere, und völlig haltbare Lösung stellte OST auf Grund weiterer Untersuchungen her (Chz. 19, 1784 und 1830; Z. 45, 938): in eine wässerige Lösung von 250 g Kaliumcarbonat und 100 g Kaliumbicarbonat (beide chemisch rein) trägt man eine Lösung von 17,5 g krystallisirtem Kupfervitriol langsam ein, so dass Kohlensäure-Entwickelung möglichst vermieden wird, füllt zu einem Liter auf, filtrirt durch Asbest oder Papier, und giesst die ersten Antheile des Filtrates weg. Zur maassanalytischen Bestimmung ist diese Lösung nicht geeignet; die gewichtsanalytische erfolgt, indem man 100 ccm mit 50 ccm der entsprechend verdünnten Glykoselösung in einen geräumigen enghalsigen Becherkolben auf einem Drahtnetze rasch zum Sieden bringt, zehn Minuten kocht, und sofort abkühlt; man filtrirt mittelst der Strahlpumpe durch ein Asbestrohr, wäscht, falls die Lösung noch sehr blau ist, zunächst mit Kaliumbicarbonat-Lösung, sonst gleich mit heissem Wasser, Alkohol und Aether, und reducirt im Wasserstoffstrome. Es entsprechen z. B.:

mg Kupfer	100	125	150	175	200	225	250	275
mg Glykose	30,7	38,1	45,4	53,0	60,7	68,5	76,5	85,0
mg Kupfer	300	325	350	375	400	425	450	
mg Glykose	93,0	103,0	112,8	123,3	134,9	147,3	152,3	

Zur Bestimmung sehr kleiner Glykosemengen verwendet man auch hier eine „kupferärmere“ Lösung, die im Liter 3,6 g krystal-

lisirten Kupfervitriol, 250 g Kaliumcarbonat, und 100 g Kaliumbicarbonat enthält, und nur fünf Minuten Kochzeit erfordert; sie ist ganz ausserordentlich empfindlich, sehr haltbar, und scheidet auch bei längerem Kochen mit mehreren Volumen Wasser keine Spur Kupferoxyd ab.

Kjeldahl (N. Z. 37, 26), sowie auch Schmoeger (B. 24, 2610; Z. 41, 785), erhielten bei der Bestimmung von Traubenzucker mittelst der älteren Ost'schen Lösung sehr befriedigende Resultate. Als Nachtheile dieser Flüssigkeit giebt Schmoeger folgende an: 1. Für Zuckerlösungen, die Kalk (und andere Metalloxyde ?) enthalten, ist sie nicht brauchbar, da Kalk mitgefällt wird, und dessen vorherige Entfernung mittelst neutralen Kaliumoxalates nicht stets ausführbar erscheint. 2. Bei Analysen verdünnter Zuckerlösungen ist die Eigenschaft der Normallösung, beim Kochen schwarzes Kupferoxyd abzuscheiden, störender, als Ost annahm; die $^1/_5$-normale Lösung scheidet zwar nichts aus, enthält aber zu wenig Kupfer. 3. Die Ost'sche Lösung erleidet zwar beim Aufbewahren, und auch bei zehn Minuten langem Kochen, an sich keine Veränderung, es tritt aber insofern eine gewisse Zersetzung ein, als sie das Glas angreift und Kupfersilicat bildet. Wie indessen Ost zeigte (Chz. 19, 1829), ist seine neuere Lösung, in kleinen Flaschen aufbewahrt, ein Jahr, und in grossen noch weit länger unzersetzt haltbar, und bleibt, wenn die Kaliumsalze chemisch rein (also auch frei von Kieselsäure) waren, völlig klar; sie lässt in der Kälte nichts auskrystallisiren, und giebt beim Kochen mit Wasser keinen Rand von Kupferoxyd. Die Ausfällung von Kalk ist allerdings möglich, lässt sich aber durch Klärung mit Bleiessig und dann mit Natriumsulfat und etwas Ammoniumoxalat vermeiden.

Eine Lösung, die Salmiak enthält, wandte zuerst Monier an: er löste 40 g Kupfervitriol und 3 g Salmiak in 100 g Wasser, fügte hierzu eine Lösung von 80 g saurem weinsaurem Kalium und 130 g Aetznatron in 600 g Wasser, und ergänzte auf einen Liter. Pellet (J. fabr. 19, 22; 29, 27) empfahl eine Lösung, die 70 g Kupfervitriol, 200 g Seignettesalz, 100 g Soda, und 7 g Salmiak im Liter enthält, die haltbarer als die Soldaini'sche, und dieser auch deshalb vorzuziehen sein soll, weil ein Theil Glykose aus ihr um fast $^1/_4$ mehr Kupfer abscheidet als aus jener; dass diese Lösung auch ein constantes Reductionsverhältniss aufweise (Pellet, S. B. 17, 189), fanden andere Forscher nicht bestätigt, ja Delville (Bl. B. 2, 113) erklärt sie überhaupt für

unempfindlicher als selbst die FEHLING'sche. Eine andere Lösung schlug MORITZ vor (C. 91, 721): man vermischt je 5 ccm einer Lösung von 80,78 g Kupfervitriol in einem Liter Wasser, 5 ccm einer solchen von 120 g Aetznatron in einem Liter Wasser, und 140 ccm Ammoniakwasser von 7,1 Proc., und erhält so eine Flüssigkeit, die durch 10 ccm halbprocentiger Glykoselösung eben entfärbt wird. PAVY (N. 39, 1004; Z. 29, 394 und 804) setzt auf je 120 ccm FEHLING'sche Lösung (im Liter enthaltend 34,65 g Kupfervitriol, 170 g Seignettesalz, und 170 g Kalihydrat) 300 ccm Ammoniak vom specifischen Gewichte 0,880 zu, und bringt das Ganze auf einen Liter; 20 ccm dieser Flüssigkeit entsprechen 0,01 g Glykose, da ein Molecül Traubenzucker unter diesen Bedingungen sechs Molecüle Kupferoxyd reducirt. Leitet man, nach vollständiger Reduction, 15 Minuten lang Luft durch die Lösung, so färbt sich diese in Folge der Oxydation des Kupfers wieder blau, und man vermag so in derselben Lösung mehrere Parallelbestimmungen auszuführen (JOHNSON, N. 47, 57). PESKA, der eine abgeänderte Arbeitsweise mittelst ammoniakalischer Lösung angab, hält das Verfahren namentlich in allen den Fällen für unersetzlich, in denen ammoniakhaltige Glykoselösungen zu untersuchen sind (Z. B. 19, 372; Chz. 19, 258; Z. 45, 936); farblose Lösungen geben gute und unter einander vergleichbare Resultate, die aber meist nicht unerheblich hinter denen der ALLIHN'schen Methode zurückbleiben (ANDRLIK, Z. B. 21, 569 und 25, 247; Ö. 25, 705. POLENSKE, Chz. 22, 1071); Fremdstoffe beeinflussen schon in kleiner Menge die Ergebnisse ganz erheblich (HEHNER, F. 22, 447). Nach GAUD (C. r. 119, 650) kann man das Alkali der FEHLING'schen Lösung auch vollständig durch Ammoniak ersetzen; arbeitet man dann mittelst 0,5- bis einprocentiger Lösung, im Wasserstoff- oder Stickstoffstrome, und bei nicht mehr als 80° C., so sollen alle secundären Zersetzungen vermieden, und daher äusserst genaue Resultate erhalten werden. Die Lösung bereitet man, indem man 8,7916 g Kupfer mit 93 g Schwefelsäure behandelt, ein gleiches Volumen Wasser zufügt, und mit concentrirtem Ammoniak auf einen Liter auffüllt; 10 ccm entsprechen 0,5 g Traubenzucker, und die Endreaction besteht im Verschwinden der blauen Färbung. — Den analogen Endzweck, Umgehung jeder Abscheidung von Kupferoxydul, streben auch die von GERRARD (Chz. 19, R. 164; Z. 46, 603) und CAUSSE (Bl. III, 50, 625; J. ph. VI, 3, 433) vorgeschlagenen Verfahren an, die an Stelle des Ammoniaks Cyankalium oder Ferrocyankalium an-

wenden; nach TOLLENS bieten sie übrigens keinerlei besonderen Vortheil.

Die Stelle der Weinsäure in FEHLING's Lösung kann nach LÖWE (F. 9, 20) vortheilhaft durch Glycerin vertreten werden, dessen Fähigkeit, Kupferoxydhydrat zu lösen, VOGEL (J. ph. II, 1, 245) entdeckte. Man vermischt unter Vermeidung von Erwärmung eine Lösung von 16 g Kupfervitriol in 64 g Wasser mit 80 ccm Natronlauge vom specifischen Gewichte 1,34, und setzt unter Umschütteln Glycerin zu, bis vollständige Lösung erfolgt; statt dessen kann man auch reines Kupferoxydhydrat, erhalten durch langsames Fällen einer ammoniakalischen Kupfervitriollösung mittelst Aetznatron, mit 6 bis 8 g Glycerin mischen, mit 40 ccm Natronlauge vom specifischen Gewichte 1,34 bis zur erfolgten Lösung schütteln, und dann auf 450 ccm verdünnen. Eine Probe der Lösung soll bei Zusatz von $^2/_3$ Volumen Wasser, oder bei längerem Kochen unter Kohlensäureabschluss, nichts ausscheiden. — SOXHLET verwendet eine Lösung von 15 g frisch gefälltem Kupferoxydhydrat in 60 g Glycerin, die mit 80 ccm Natronlauge vom specifischen Gewichte 1,34 versetzt, und mit Wasser auf 500 ccm aufgefüllt ist; die Lösung von DIETZSCH enthält im Liter 34,65 g Kupfervitriol, 150 g neutrales weinsaures Kalium, 150 g Glycerin, und 250 ccm Natronlauge vom specifischen Gewichte 1,20, jene von ROSSEL (Chz. 15, R. 343) 34,56 g Kupfervitriol, 150 g Glycerin, und 130 g Aetzkali, jene von TRÄGER und MEINE (A. ph. 238, 305) 34,6 g Kupfervitriol, 160 g Glycerin, und 125 g Aetzkali. Glycerin und Ammoniak enthaltende Lösungen sind die von TINGLE (Am. 20, 126), MAC-KELLAR (Chz. 22, R. 97), und LONG (Am. 22, 309); letztere, die sehr empfindlich und gut haltbar sein soll, wird bereitet, indem man 8,166 g Kupfervitriol, 15 g festes Aetznatron, 25 g Glycerin, und 350 g Ammoniak vom specifischen Gewichte 0,9 mischt, und mit Wasser zu einem Liter auffüllt.

Die Weinsäure durch Citronensäure zu ersetzen, schlug LUFF vor (C. 98 b, 683): er neutralisirt 15 g Citronensäure mit Natronlauge, fügt 3,65 g Kupfervitriol und 16,8 g krystallisirte Soda bei, und füllt zu 100 ccm auf. Endlich haben SCHMIEDEBERG (Chz. 9, 1439), sowie PURDY (C. 90, 1031) als Ersatz für die Weinsäure auch Mannit angewendet; die Lösung des Ersteren enthält im Liter 34,632 g Kupfervitriol, 480 ccm Natronlauge vom specifischen Gewichte 1,145, und 16 g Mannit, die des Letzteren im Liter 4,15 g Kupfervitriol, 10 g Mannit, 20,4 g Kalihydrat, 50 g

Glycerin, und 300 ccm Ammoniak von 0,880 specifischem Gewicht. Da der Mannit, bezw. dessen Zersetzungsproducte durch Alkalien, unter Umständen selbst reducirend wirken, scheint die Anwendung derartiger Lösungen keineswegs unbedenklich.

Von sauer reagirenden Kupferlösungen ist die Barfoëd's (F. 12, 27) zu erwähnen; quantitative Analysen sind mittelst dieser nach Sieben (Z. 34, 837) nur derartig ausführbar, dass man gleichzeitig Proben mit 0,05, 0,10, 0,15 bis 0,50 g reiner Glykose, und mit 0,05, 0,10, 0,15 bis 0,50 g der zu untersuchenden Substanz anstellt, und sie auf Uebereinstimmung prüft. Das Verfahren ist umständlich und schwierig zu handhaben.

Ferricyankalium-Methode. Die Bestimmung der Glykose mittelst Ferricyankalium rührt in ihrer ersten Gestalt von Gentele her (F. 9, 453), wurde aber von Stahlschmidt (B. 1, 141) erheblich modificirt; sie beruht auf der bei 60 bis 80° stattfindenden Reduction einer, am besten durch Barytwasser alkalisch gemachten Lösung von Ferricyankalium, von dem 10,980 g 1,052 g Glykose entsprechen. Die Endreaction, das Eintreten einer bleibenden, grüngelben Farbe ist, nach Stammer (D. 158, 40), nicht scharf, daher das Ergebniss nicht genau; Sostmann (Z. 22, 170) erhielt besser stimmende Resultate unter Anwendung von Bleiessig als Indicator, da Ferricyanblei weiss, Ferrocyanblei aber gelb ist. Quincke (F. 1892, 1) fand das Reductionsverhältniss von Menge, Temperatur und Concentration der Lösung derartig abhängig, dass Fehler von 1 bis 1,5 Proc. unvermeidlich sind.

Heisse Ferricyankalium-Lösungen, die mit Aetzkali alkalisch gemacht sind, lassen sich nach Tarugi und Nicchiotti (G. 27, 131) mit Glykoselösung viel sicherer, nämlich bis zur Farblosigkeit titriren; 10 ccm n-, $\frac{1}{10}$-, und $\frac{1}{40}$-n-Ferricyankaliumlösung, nebst 17 ccm n-, 21 ccm $\frac{1}{10}$-, und 19 ccm $\frac{1}{40}$-n-Kali, werden durch 0,36, 0,0725, und 0,0225 g Glykose eben entfärbt.

Quecksilber-Methoden. Eine weitere Methode ist die von Knapp (F. 9, 395) angegebene, die als Probeflüssigkeit eine auf einen Liter aufgefüllte Lösung von 10 g Cyanquecksilber und 100 ccm Natronlauge vom specifischen Gewichte 1,145, und als Indicator für die Ausfällung alles Quecksilbers Schwefelammonium benutzt; ein Theil Glykoseanhydrid soll vier Theile Cyanquecksilber reduciren. Während Lenssen (F. 9, 453) und Pillitz (F. 10, 456) auf diese Weise gute Resultate erhielten, wies Sachsse (Z. 26, 872) unter Anwendung einer, mit Aetzkali übersättigten Zinnchlorürlösung als Indicator, die Ungenauigkeit der End-

reaction nach. Er schlägt eine Lösung vor, die im Liter 18 g Quecksilberjodid, 25 g Jodkalium, und 80 g festes Aetzkali enthält, von der 40 ccm genau 1,1342 g Glykose entsprechen; HEINRICH (Z. 28, 673) empfiehlt eine weniger alkalische Lösung zu bereiten, indem man in einem Liter 18 g reines trockenes Quecksilberjodid, 25 g Jodkalium, und nur 10 g Aetzkali auflöst, so dass 40 ccm genau durch 21,3 ccm einer Lösung von 6 g Glykoseanhydrid in einem Liter Wasser reducirt werden. Zur Bestimmung geringer Mengen Glykose darf man nur 2,5 bis 5 ccm der Lösung anwenden; man erhitzt zum Sieden, lässt, ohne dieses zu unterbrechen, die Zuckerlösung zufliessen, und kocht vor Herausnahme der Probe gut auf; bei der Bestimmung von zehntel Procenten Glykose soll man nur 2,5 ccm gebrauchen, setzt aber, um die durch zu grosse Verdünnung des Alkalis verzögerte Reaction zu beschleunigen, noch 2,5 ccm einer Lösung von 10 g Aetzkali in einem Liter Wasser zu. — BAUER (L. V. 36, 304) verwendet eine Lösung, die in 500 ccm 5,372 g Quecksilberchlorid, 16,292 g Jodkalium, und 5 g Aetzkali enthält; CHAPELLE (J. ph. VI, 10, 395) löst 22,7 g Jodquecksilber, 40 g Jodkalium, und 100 g Aetzkali zu einem Liter, und führt die Analyse nach seiner, schon oben erwähnten Centrifugir-Methode aus.

Nach MERTENS (B. 16, 440) kann man auch zu einem Ueberschusse siedender alkalischer Cyanquecksilberlösung eine bekannte Menge der Glykoselösung zusetzen, nach dem Erkalten mit Wasser bis zu einem bestimmten Volum auffüllen, und das Cyankalium mit salpetersaurem Silber titriren; das in der alkalischen Cyanquecksilberlösung schon enthaltene Cyankalium muss in einem Theile der Lösung bestimmt, und in Abzug gebracht werden.

MACAGNO hat vorgeschlagen, titrirte Quecksilberchloridlösung mit einer neutralen Glykoselösung zu erwärmen, das ausfallende Quecksilberchlorür abzufiltriren, und den Rest des Chlorides mit Jodkalium zu titriren; SCHIFF (B. 7, 360) erhielt jedoch nach dieser Methode keine guten Resultate. Nach HAGER (F. 17, 780) verwendet man eine Lösung, die im Liter 30 g Quecksilberoxyd, 30 g essigsaures Natron, 25 g concentrirte Essigsäure, und 50 g Kochsalz enthält; auf je 1 g zu erwartenden Traubenzucker setzt man 200 ccm von ihr zu, erwärmt ein bis zwei Stunden im Wasserbade, filtrirt das ausgefällte Quecksilberchlorür ab, wäscht es mit verdünnter Salzsäure, Wasser, und Alkohol, trocknet und wägt es; 1 g Glykose reducirt 5,4 g Quecksilberoxyd, und liefert 5,88 g Quecksilberchlorür.

Bemerkt sei noch, dass die Quecksilberlösungen auch von Kreatin, Kreatinin, ja sogar von Glycerin, und unter Umständen von Alkohol reducirt werden, und daher in vielen Fällen, z. B. bei Harnanalysen, gänzlich unanwendbar sind (GUILLAUME-GENTIL, C. 93 b, 338).

Nach SOXHLET (J. pr. II, 21, 300) sind die Quecksilbermethoden weder genauer, noch bequemer, als die Kupfermethoden, und constante Reductionsverhältnisse lassen sich auch hier nicht auffinden. Zur Reduction eines Volumens KNAPP'scher Lösung wird desto mehr Glykoselösung verbraucht, in je kleineren Portionen man diese zusetzt; man kann nur dann übereinstimmende Resultate erhalten, wenn man die ganze Menge der halb- bis einprocentigen Glykoselösung auf einmal beifügt, zwei bis drei Minuten kocht, das Filtrat auf Quecksilber prüft, und neue Versuche macht, bis man, bei einer Differenz von 0,1 bis 0,2 ccm das eine Mal eine quecksilberhaltige, das andere Mal eine quecksilberfreie Flüssigkeit findet. Das von KNAPP angegebene Reductionsverhältniss, 100 ccm Lösung = 250 g Glykoseanhydrid, ist unrichtig, es entsprechen vielmehr 100 ccm nur 202 mg Glykose in halbprocentiger, und 201 mg in einprocentiger Lösung; 1 g Glykose in einprocentiger Lösung reducirt 497,5 ccm KNAPP'scher Lösung, enthaltend 100 g Aetznatron, während bei stärkerer Alkalität etwas weniger reducirt wird. Bei Anwendung der SACHSSE'schen Lösung wird desto weniger Glykose verbraucht, je allmählicher der Zusatz geschieht; auch ist hier die Concentration von grösserem Einflusse, denn zur Reduction von 100 ccm benöthigt man 325 mg Glykose in halbprocentiger, und 330,5 mg in einprocentiger Lösung; 1 g Glykose in einprocentiger Lösung reducirt 302,5 ccm. — Obwohl nun SOXHLET's Zahlen, sobald man genau seinen Vorschriften entsprechend arbeitet, vollkommen zutreffen, so lässt sich doch auch das von KNAPP angegebene Verhältniss, bei Einhaltung nachfolgender Arbeitsweise, constant erreichen: Je nachdem die Glykoselösung unter 0,1 Proc., 0,1 bis 0,5 Proc., oder 0,5 bis 1 Proc. Glykose enthält, verdünnt man die KNAPP'sche Lösung mit zwei, drei, oder vier Volumen Wasser, erhitzt die Flüssigkeit in einem Kolben zum schwachen Kochen, setzt je 2 ccm Zuckerlösung aus einer Bürette zu, und kocht dabei jedesmal eine halbe bis eine Minute. Mit der klar gewordenen Flüssigkeit befeuchtet man ein Filtrirpapier, und untersucht sie mittelst Salzsäure und Schwefelwasserstoff auf Quecksilber; ist solches noch vorhanden, so setzt man nur 0,2 bis

0,5 ccm Zuckerlösung zu, kocht jedesmal eine halbe bis eine Minute, prüft die Reaction, und wiederholt dies so lange, bis sich die Lösung frei von Quecksilber zeigt (OTTO, J. pr. II, 26, 87; N. Z. 9, 100).

Andere Methoden. Von den zahlreichen Vorschlägen, die zur quantitativen Bestimmung der Glykose noch gemacht worden sind, seien nur einige der wichtigsten kurz erwähnt.

LAVES (A. ph. 231, 366) empfiehlt, hauptsächlich für Harnanalysen, die Fällung als Osazon, das man durch Lösen in Alkohol, und Versetzen des eingeengten Filtrates mit Wasser reinigt, und auf einem tarirten Filter wägt; für den gelöst gebliebenen Antheil ist eine Correctur anzubringen. Aus den Versuchen von LINTNER und KRÖBER (Chz. 19, R. 142), FISCHER (B. 28, 1437), und RAIMANN (F. 40, 390) ergiebt sich aber, dass der Verlauf der Osazonbildung schon in relativ reinen Lösungen von den Concentrationen, von den Mengenverhältnissen, und von der Anwesenheit gewisser Substanzen (besonders anderer Kohlenhydrate) stark beeinflusst wird, während er in unreinen, wie Harnen, nicht nur kein quantitativer, sondern nicht einmal ein annähernd regelmässiger ist. SCHATZ hat vorgeschlagen (Chz. 25, R. 318), das bei der Osazonbildung entstehende Ammoniak durch Kochen mit Magnesia auszutreiben und zu titriren; dieses Verfahren, das überdies eine besondere Bestimmung etwa schon vorhandenen Ammoniaks erfordert (z. B. bei Harnanalysen), dürfte jedoch keine genügende Genauigkeit gewähren.

Aus der Silberlösung von TOLLENS (B. 15, 1828; 16, 921), die mit einigen Abänderungen auch HENDERSON empfiehlt (N. 73, 81), reducirt 1 Mol. Traubenzucker, je nach dem Ueberschusse des Metalles, 12 bis 13 Atome Silber, und wenn man noch etwas Natron hinzufügt, 16 bis 18; da die Oxydation zu Oxalsäure 18 Atome erfordert, so scheint hiernach die Möglichkeit einer quantitativen Bestimmung geboten zu sein, deren nähere Umstände jedoch bisher nicht genügend erforscht sind. Ebenso verhält es sich betreffs der Bestimmung der Glykose in Form von zuckersaurem Silber (TOLLENS, B. 21, 2149).

BEHRENDT (Chz. 27, R. 240) verwendet eine Probeflüssigkeit, die gewonnen wird, indem man 32,747 g Wismuth-Subnitrat mit 500 ccm doppelt-normaler Natronlauge versetzt, und den Niederschlag nebst 50 g Seignettesalz zu einem Liter löst; kocht man 10 ccm dieser Lösung mit 10 ccm Glykoselösung eine halbe Stunde im Wasserbade, lässt 15 bis 20 Minuten erkalten, und

liest das Volum der Fällung in einem zweckentsprechend graduirten Gefässe ab, so soll jeder Cubikcentimeter genau 1,4 Proc. Traubenzucker äquivalent sein.

Das Verfahren von WILL (A. p. III, 25, 812), Fällung der Glykose aus alkoholischer Lösung als Baryumverbindung $C_6H_{12}O_6 . BaO$, Behandeln letzterer mit Normalsäure, und Zurücktitriren des Ueberschusses, ist nur für gewisse Zwecke verwendbar, z. B. unter bestimmten Vorsichtsmaassregeln für Harnanalysen (CARPENÉ, C. 97b, 645).

Die Titration der mittelst reiner Ammoniummolybdat-Lösung (s. oben) blau gefärbten glykosehaltigen Flüssigkeit mit Kaliumpermanganat bis zum Eintritte völliger Entfärbung, empfahl als äusserst genau VENTRE (Bl. Ass. 20, 738).

Nach ROMYN (F. 36, 350; Chz. 21, 378 und R. 156) lässt sich Glykose durch überschüssiges Jod gemäss der Gleichung $C_6H_{12}O_6 + 2J + 3NaOH = C_6H_{11}NaO_7 + 2NaJ + 2H_2O$ zu Glykonsäure oxydiren, und der Rest des Jods kann dann mit Natriumhyposulfit zurücktitrirt werden. Die Oxydation gelingt aber nur bei ganz bestimmter Verdünnung der Glykose- und der Jod-Lösung, auch nicht in Gegenwart freien Alkalis, sondern nur in der von Borax, der in der verdünnten Lösung genügend dissociirt ist, und erfordert bei 25° 24 Stunden; in Gegenwart von Glycerin, Mannit, Milchsäure, Harnsäure, u. s. f. ist die Methode unanwendbar, ebenso in der anderer Aldosen, da diese ebenfalls oxydirt werden, während Ketosen keine Veränderung erleiden.

Vorschriften zur quantitativen Bestimmung kleiner Glykosemengen, z. B. im Harn, mittelst Methylenblau gaben MARIE (Chz. 21; R. 133) und LE GOFF (C. 97b, 1062).

Ganz unbrauchbar fand LENZ (F. 24, 34) die Titration mit Kaliumpermanganat, und zwar auch in alkalischer Lösung.

c) l-Arabinose neben d-Glykose.

l-Arabinose lässt sich nach FISCHER (B. 27, 2491) neben d-Glykose mittelst p-Bromphenylhydrazin erkennen, mit dem, unter den weiter oben beschriebenen Umständen, nur sie ein schwer lösliches Hydrazon giebt; viel geeigneter ist nach NEUBERG und WOHLGEMUTH (H. 35, 31) die Abscheidung der Arabinose als Diphenyl-Hydrazon (s. dieses).

Bei Harnanalysen kann man nach SALKOWSKI (H. 27, 507) den Traubenzucker vergähren, und dann die Pentose, falls ihre

Menge nicht gar zu gering ist, als Osazon abscheiden. Anhaltspunkte gewährt es auch, dass Glykosazon schon beim Kochen ausfällt, Arabinosazon aber erst beim Erkalten oder nach völligem Abkühlen (SALKOWSKI und JASTROWITZ, C. 95b, 178), und dass 50 bis 55° warmes Wasser hauptsächlich Pentosazon auszieht, heisseres aber auch Glykosazon (KÜLZ und VOGEL, Biol. 32, 185); die Prüfung der Schmelzpunkte und des charakteristischen Verhaltens der Osazone (s. oben) kann ebenfalls für die Diagnose von Nutzen sein.

Zur quantitativen Bestimmung empfiehlt JAKSCH (Arch. f. klin. Med. 63, 612) die Beobachtung der Drehung A der x Proc. Glykose und y Proc. Arabinose enthaltenden Zuckerlösung im Decimeterrohre, und die Feststellung der Menge R FEHLING'scher Flüssigkeit, die auf 100 ccm der einprocentigen Lösung bei der Titration nach SOXHLET verbraucht wird; aus den Gleichungen $0{,}525\,x + 1{,}04\,y = A$, und $200\,x + 232{,}56\,y = R$ ergiebt sich dann

$$x = \frac{A - 1{,}04\,y}{0{,}525} \text{ und } y = \frac{200\,A - 0{,}525\,R}{85{,}91}.$$

Auf die Möglichkeit, Arabinose auch neben Glykose nach der TOLLENS'schen Destillations-Methode zu bestimmen, ist schon weiter oben hingewiesen worden; das aus der Glykose entstehende Furol, nach WEISER und ZAITSCHEK höchstens 0,36 Proc. (entsprechend 0,65 Proc. Pentosan), ist selbstverständlich in Abzug zu bringen (L. V. 53, 219; Ö. 32, 686).

d) l-Xylose neben d-Glykose.

l-Xylose kann neben d-Glykose mittelst Benzylphenylhydrazin nachgewiesen werden, mit dem sie ein in Alkohol sehr leicht lösliches Hydrazon liefert, während das der d-Glykose sich nur sehr schwierig auflöst (s. oben). Nach GOLDSCHMIDT (Z. ang. 1898, 792) lässt sich Xylose auch aus der alkalisch gemachten Lösung mittelst Benzoylchlorid als krystallisirtes Benzoat abscheiden.

Zur quantitativen Bestimmung nach dem Verfahren von JAKSCH (a. a. O.) dienen die Gleichungen $x = \frac{A - 0{,}181\,y}{0{,}525}$ und $y = \frac{0{,}525\,R - 200\,A}{80{,}47}$; die Destillations-Methode nach TOLLENS ist ebenfalls anwendbar (s. oben).

e) Rhamnose neben d-Glykose.

Eine annähernde Trennung suchte TANRET (Bl. III, 27, 392) vermittelst der Phenylhydrazone zu erreichen, von denen das der Glykose in Wasser leicht löslich ist, das der Rhamnose aber bei 15° erst in 80 Theilen.

Zur quantitativen Bestimmung nach JAKSCH (a. a. O.) dienen hier die Gleichungen $x = \frac{A - 0{,}084\,y}{0{,}525}$ und $y = \frac{0{,}525\,R - 200\,A}{83{,}30}$; y ist die Menge der Rhamnose.

Aus der Menge des bei der TOLLENS'schen Destillations-Methode entstehenden Methylfuroles kann der Gehalt an Rhamnose ebenfalls berechnet werden (s. oben).

f) Glykose neben Dextrin.

Häufig sind Glykose und Dextrin neben einander zu bestimmen, sowohl bei der Untersuchung des Stärkezuckers und der sogen. Säure- und Malz-Dextrine, als auch bei jener gewisser Naturproducte, z. B. der Weine und des Honigs; denn manche Weine und Honigarten, besonders die Honigthau-haltigen, sowie der Tannenhonig, führen oft beträchtliche Mengen Dextrin, letzterer 6 bis 9 Proc., und selbst mehr (RAUMER, Z. ang. 1889, 575; HAENLE, Chz. 12, R. 31, und C. 90b, 339; LIST, Chz. 14, 804). Die üblichen Methoden sind alle mehr oder weniger unsicher.

Qualitativ lässt sich der Traubenzucker durch SOLDAINI's oder durch BARFOËD's Reagens nachweisen, nach HENDERSON (N. 73, 81) auch durch ammoniakalische Silberlösung, die sämmtlich von Dextrin nicht reducirt werden sollen; in manchen Fällen, nämlich für feste krystallisirte Stoffe, kann auch die Birotation des zu prüfenden Productes einigen Anhalt gewähren, indem man die anfängliche Drehung mit der constant gewordenen vergleicht, und zusieht, ob das Verhältniss beider das für Glykose charakteristische ist, oder in welchem Grade es von diesem abweicht (LIPPMANN, Z. 38, 660). Die durch Eindampfen in feste Form übergeführten Stärkezucker u. dergl., zeigen gewöhnlich keine Birotation; untersucht man sie, nach HERZFELD, mittelst der CLERGET'schen Methode (s. bei Invertzucker), so geht die Drehung des Dextrins, die meist über 200° beträgt, nur wenig (um etwa 10°) zurück, und dieses Verhalten ist leicht genau zu beobachten, und sehr charakteristisch.

Quantitativ ist, nach RUMPF und HEINZERLING (F. 8, 358), Glykose neben Dextrin mittelst FEHLING'scher Lösung bestimmbar, wenn man in starker Verdünnung arbeitet, nicht zu lange kocht, und wo möglich einige Vorversuche anstellt. Schon SIEBEN fand zwar, dass auch die Dextrine Reduction bewirken (Z. 34, 850), doch sollten nach ALLIHN (Z. 32, 969) erst 100 Theile von ihnen 1,3 Theilen Glykose äquivalent sein, so dass ihre Gegenwart kaum einen merklichen Fehler bedingen würde; da aber die untersuchten Dextrine verschiedener Natur gewesen sein dürften, und SCHEIBLER und MITTELMEIER (B. 23, 3060), ZULKOWSKI (B. 23, 3295), SCHIFFERER (N. Z. 29, 167), HIEPE (C. 94, 417), u. A., neuerdings bewiesen, dass die Dextrine Aldehydgruppen enthalten und reducirend wirken, so lassen sich mittelst FEHLING'scher Lösung wohl schwerlich genaue Resultate erwarten; das Nämliche gilt, aus gleichem Grunde, betreffs der Osazonmethode von LINTNER und KRÖBER (Z. ang. 1896, 336). Ob etwa SOLDAINI'sche Lösung günstigere Ergebnisse liefert als FEHLING'sche, ist bisher nicht untersucht.

EFFRONT (Mon. 1887, 229) hat vorgeschlagen, Gemische von Dextrinen und Traubenzucker mit Natrium- oder Ammonium-Hypochlorit zu behandeln, die allein den letzteren zerstören sollen, so dass man nur vor und nach dieser Behandlung je eine Polarisation vorzunehmen hat. BAUER fand dieses Verfahren langwierig und unzuverlässig, auch erhielt er oft Lösungen, die zur Polarisation völlig ungeeignet waren.

Eine von LINDET (Bl. Ass. 18, 294) erdachte Methode besteht darin, dass man einerseits durch Elementaranalyse eines Gemisches von x Proc. Glykose und y Proc. Dextrin den Kohlenstoffgehalt ermittelt und ihn auf $C_6H_{12}O_6$ berechnet, dessen Gesammtmenge z. B. in 5 g Substanz $S = x + y$ sein muss, andererseits das Drehungsvermögen R einer Lösung von 5 g zu 100 ccm im 200 mm-Rohre feststellt, dessen Betrag der Gleichung $R = \frac{x \times 52{,}5 \times 2}{100} + \frac{y \times 195 \times 2}{100}$ genügen muss; aus diesen beiden Gleichungen berechnet man x und y, und nimmt $y \times 0{,}9$ Proc. als Gehalt an Dextrin an. Auf die sichtlichen Mängel dieser Methode, bei der übrigens nach MEUNIER (Bl. III, 25, 250) die Elementaranalyse durch eine Heizwerthbestimmung in der calorimetrischen Bombe ersetzt werden kann, machten LIPPMANN (Chz. 25, R. 33) und PELLET (Bl. Ass. 18, 769) aufmerksam.

Neben nicht allzugrossen Mengen Dextrin lässt sich Glykose nach RÖSSING (C. 1903, 1378), unter Modification einer von HÖNIG (C. 1902 b, 688) angegebenen Methode, wie folgt bestimmen. Man löst 40 g Trockensubstanz zu einem Liter: 1. 50 ccm dieser Lösung werden auf 200 ccm verdünnt, und hiervon 25 ccm mit 60 ccm FEHLING'scher Lösung und 60 ccm Wasser zwei Minuten gekocht, wodurch man die Gesammtreduction (als Glykose berechnet) erfährt. 2. 50 ccm werden mit 100 ccm kalt gesättigtem Barytwasser und Wasser auf 200 ccm verdünnt, hiervon nach 48 Stunden 100 ccm unter Zusatz der äquivalenten Sodamenge mit Wasser auf 200 ccm gebracht, und hiervon 25 ccm mit FEHLING'scher Lösung behandelt; berücksichtigt man, dass unter diesen Umständen die Glykose erfahrungsgemäss 11,7 Proc. ihres Reductionsvermögens verloren hat, so ergiebt der Restbetrag des letzteren die Menge des Traubenzuckers, und die Differenz 1.—2., mit 0,9 multiplicirt, die des gesammten Dextrines. 3. 100 ccm der anfänglichen Lösung werden mit 50 ccm des Barytwassers und mit 50 ccm Alkohol von 95 Proc. auf 200 ccm verdünnt, hiervon nach 24 Stunden 100 ccm unter Zusatz der äquivalenten Sodamenge mit Wasser auf 200 ccm gebracht, und hiervon 25 ccm mit FEHLING'scher Lösung behandelt; die Differenz 2.—3. ergiebt dann die Menge der durch Barytwasser und Alkohol nicht fällbaren Dextrine.

Versuche, Glykose neben Dextrin durch Gährung zu bestimmen, lieferten sehr abweichende Ergebnisse, da sich sowohl Dextrine verschiedener Natur, als auch verschiedene Hefenarten nicht in gleicher Weise verhalten. In früherer Zeit galt es als zweifellos feststehend, dass Glykose vergährbar, Dextrin aber unvergährbar sei, und gegentheilige Beobachtungen, wie die von SCHMIDT und ROSENHEK (B. 17, 2456) oder BÖTTGER (C. 92, 760), wurden ohne Weiteres als irrthümlich bezeichnet. Später ergab sich jedoch, aus den Untersuchungen von RAUMER (Z. ang. 1890, 424; F. 41, 333), MADER und SENDTNER (Chz. 16, 1453), MEDICUS und IMMERHEISER (F. 30, 665), FRESENIUS (F. 30, 669), und BECKMANN (F. 35, 263), dass Dextrine, und zwar auch Honig-Dextrine und sog. Säure-Dextrine, durch längere Zeit bei 30° einwirkende Presshefe thatsächlich vollständig vergohren werden können, entweder weil diese eine die Dextrine hydrolysirende Dextrino-Glykase abscheidet (AMTHOR, Chz. 16, R. 270), oder weil sie einzelne specifisch wirksame Mikroben, seien es Hefen (besonders Unterhefen), sog. wilde Hefen, oder Bacterien enthält (HANSEN;

WILL; LINDNER, C. 1901, 56 und 404). Da nach EFFRONT (C. 99b, 500), DELBRÜCK (Chz. 25, 179) und RAUMER (a. a. O.) auch fast alle Brennereihefen und Bierhefen ein schwaches Vergährungsvermögen für Dextrine zeigen, und leicht zu einem stärkeren herangezüchtet werden können, da ferner nach MORRIS (Chz. 25, 602) fast alle Hefen-Dextrine leicht in Gegenwart von Diastasen vergähren, die wieder von anwesenden Spaltpilzen oft in Menge ausgeschieden werden, so kann die Frage nach dem Verhalten von Hefen gegen Dextrine offenbar nur unter Anwendung von Reinculturen und sterilisirten Lösungen entschieden werden (HILGER und KÜNNMANN, C. 96b, 476). Unter diesen Umständen geprüft, vergähren nach den genannten Forschern, sowie nach LIST (Chz. 14, 804), BROWN und MORRIS (A. 231, 72), LINTNER (Z. ang. 1892, 329), und DELBRÜCK (Ö. 32, 695), die meisten Weinhefen nur schwach (in 16 bis 20 Tagen 8 bis 13 Proc.), Sacch. cerevisiae I und Hefe Saaz gar nicht, Sacch. ellipsoïdeus und pastorianus sowie Hefe Frohberg etwas, und die übrigen Bierhefen stärker (in 16 bis 20 Tagen 25 bis 40 Proc.). Von den Schizosaccharomyceten vergährt Schizosacch. Pombe vollständig, aber auch beim Temperatur-Optimum von 35 bis 40° nur sehr langsam (DELBRÜCK, Chz. 19, 346; ROTHENBACH, Chz. 19, R. 265; KALANTHAR, H. 26, 88); Schizosacch. octosporus und mellacei verhalten sich ähnlich (SCHUKOW, Chz. 20, R. 131; LINDNER, C. 1901, 56 und 404), während Schizosacch. Logos schon bei gewöhnlicher Temperatur raschere, bei 24 bis 28° aber recht energische Vergährung bewirkt (VAN LAER und DENAMUR, Bl. B. 9, 102; ROTHENBACH, Chz. 20, R. 145; KALANTHAR, a. a. O.). Aus der Reihe der Schimmelpilze vergähren Mucor alternans nach SANGUINETTI (C. 97, 998), der Wein-Kahmpilz nach FRESENIUS (Fr. 30, 669), sowie Amylomyces α, β, γ und μ nach ROMMEL und SITNIKOFF (Bl. Ass. 18, 1049) die Dextrine völlig, während SANGUINETTI für Aspergillus oryzae und Amylomyces ROUXII kein Gährungsvermögen feststellen konnte; vielleicht handelt es sich aber auch in den übrigen Fällen mehr um Verbrennung als um Gährung.

Die Dialyse von Dextrin-Glykose-Mischungen ist namentlich zu Zwecken der Honiganalyse empfohlen worden; nach HAENLE (a. a. O.), dessen Methode NESSLER, PICHAUER, RÖSSLER, STAHL, SENDELE (C. 92b, 428), NEUBURGER (C. 93b, 164), und Andere günstig beurtheilen, soll man bei kräftiger, 16 bis 18 Stunden langer Dialyse in 1 mm hoher Schicht, stets (auch bei den stark

Dextrin-haltigen Coniferen-Honigen), einen völlig reinen, optisch-inactiven Rückstand erhalten. DIETRICH (Chz. 16, 1453; C. 93 b, 1035), MANSFELD (Chz. 17, R. 67), WEIGLE (Chz. 17, 1174), FISCHER (Z. ang. 1892, 717), PARTHEIL (C. 95, 363), AMTHOR und Andere, fanden dies aber durchaus nicht bestätigt, beobachteten vielmehr zumeist noch Rechtsdrehung; nach RAUMER (F. 33, 397) liegt dem Verfahren die richtige Beobachtung zu Grunde, dass die Dextrine des Honigs zumeist leichter dialysiren als jene des Stärkesyrups, es würde aber empfehlenswerth sein, der Dialyse eine Vergährung vorangehen zu lassen, um die Dextrine, soweit sie vergährbar sind, sogleich vollständig aus der Lösung zu entfernen.

Viel leichter als durch Dialyse mittelst Wasser sind nach BECKMANN (F. 35, 263) die Dextrine durch Dialyse mittelst heissen Methylalkohols rein abscheidbar, und durch Fällen mit Barythydrat in absolut methylalkoholischer Lösung können sie qualitativ und quantitativ bestimmt werden; HILGER und KÜNNMANN fanden dies aber nicht bestätigt (C. 96 b, 478).

KÖNIG und KARSCH (F. 34, 1) empfehlen, 40 g Honig mit Wasser auf 40 ccm zu bringen, davon 20 ccm in einem 250 ccm-Kolben sehr allmählich, und unter stetem Rühren, mit absolutem Alkohol zu versetzen (bis zur Marke), die Lösung unter öfterem Schütteln zwei bis drei Tage stehen zu lassen, sie dann rasch zu filtriren, und nach Entfernung des Alkohols das Reductionsvermögen und die Rotation zu bestimmen. Die Dextrine sollen stets ausgefällt und die Honige daher immer linksdrehend sein, ausser wenn grössere Mengen (leicht erkennbarer) Rohrzucker zugegen sind. In vielen Fällen, z. B. in Gegenwart von Stärkesyrup-Dextrinen, versagt aber nach BECKMANN (a. a. O.) und RAUMER (F. 41, 333) auch dieses Verfahren; ferner sind keineswegs alle natürlichen Honige immer linksdrehend (s. bei Invertzucker).

Endlich ist auch vorgeschlagen worden, die Dextrine mittelst Salzsäure, oder durch Diastase zu verzuckern, und aus dem Drehungs- und Reductions-Vermögen der so erhaltenen, sowie der ursprünglichen Lösung, den Gehalt an Glykose und Dextrin zu berechnen; da aber die Einheitlichkeit der Dextrine niemals feststeht, und ihr anfängliches Drehungs- und Reductionsvermögen niemals genau bekannt ist, so lassen sich auch auf diesem Wege zuverlässige Ergebnisse nicht erhalten. Zur blossen analytischen Charakterisirung von Stärkezuckern und Dextrinen des Handels

fand indess HERZFELD die CLERGET'sche Methode (s. bei Invertzucker) in Verbindung mit der Kupfermethode recht brauchbar; den Zucker berechnet man hierbei als Glykose (nicht als Maltose, die ebenfalls vorhanden sein kann), während man das Dextrin allerdings quantitativ nicht zu bestimmen vermag.

g) Glykose neben anderen Stoffen.

Glykose neben jenen ihrer häufig optisch-activen und reducirenden Zersetzungsproducte, die durch Wärme oder Alkalien entstehen, lässt sich nach LEPLAY (J. fabr. 30, 13) und PELLET (J. fabr. 30, 16; S. B. 17, 189) angeblich bestimmen, indem man die Lösung mit Bleiessig klärt (dessen Ueberschuss mit Natriumsulfat entfernt wird), und sie vor der Filtration mittelst reiner Knochenkohle entfärbt; das Filtrat soll dann allein reine Glykose enthalten (?).

Glykogen neben Traubenzucker, oder neben Traubenzucker und Dextrin lässt sich in Form seiner Eisenoxydverbindung fällen (LANDWEHR, H. 8, 165; BAUMERT, Z. ang. 1896, 412; NIEBEL, a. a. O.), Mannit in Form seines Benzacetales, das beim Schütteln mit Benzaldehyd in salz- oder schwefelsaurer Lösung entsteht, und in Wasser, in kaltem Alkohol, Säuren und Alkalien, vollkommen unlöslich ist (MEUNIER, C. r. 107, 910). Ueber quantitative Ermittelung des Glykogens s. oben.

Zur Bestimmung von Glykose neben Stärke verzuckert man letztere durch Säuren, oder Diastase und Säuren, und stellt den Glykosegehalt der ursprünglichen und der schliesslich erhaltenen Lösung mittelst der Kupfermethode fest. Auf Grund der Versuche von MAERCKER und MORGEN, sowie SACHSSE, hat FAULENBACH (H. 7, 510) entsprechende Methoden ausgearbeitet, die indessen MONHEIM (Z. ang. 1, 65) als ungenau, unzuverlässig und langwierig bezeichnet. Ist gleichzeitig auch noch Cellulose zugegen, so würde die Hydrolyse mittelst mineralischer Säuren diese ebenfalls angreifen, und daher ganz unrichtige Resultate liefern; in solchen Fällen bedient man sich daher, nach MAERCKER und MORGEN, REINKE, O'SULLIVAN, HIBBARD (Am. 17, 64; N. Z. 34, 86), und Anderen, entweder der Diastase und sodann einer schwachen organischen Säure, z. B. der Weinsäure, oder man wendet sofort eine solche an, z. B. Milchsäure nach REINKE, Weinsäure nach SIEVERS, Benzoësäure nach DELTOUR, Salicylsäure nach BUNGENER und FRIES, Oxalsäure nach GUICHARD u. s. f.

Nach MUNSCHE ist die Stärkebestimmung durch Verzuckerung mittelst Malzauszuges, und Vergährung des so gebildeten Zuckers, allen anderen Methoden vorzuziehen (C. 94 b, 220 und 300), besonders wenn es sich um unreine Producte handelt, bei denen sämmtliche übrigen Verfahren, auch wenn sie für chemisch reine Stärke genau sind, merkliche Fehler und erhebliche Differenzen unter einander ergeben (STONE, Am. 16, 726); nach LINDET (Chz. 22, 562; Bl. Ass. 16, 675) soll man die diastatische Verzuckerung stets erst nach dem Lösen der Proteïde mittelst Pepsin vornehmen, und diese Modification ist nach WILEY und KRUG (Am. 20, 253) thatsächlich vortheilhaft, jedoch schwierig und umständlich zu handhaben. Allen den oben genannten Methoden, wie auch jenen von CRISPO (Chz. 23, 323) und anderen, haftet überdies, soweit sie darauf beruhen, die Stärke in Glykose überzuführen, und diese chemisch oder optisch zu bestimmen, noch ein gemeinsamer und oft erheblicher Fehler an, bedingt durch die Hydrolyse gewisser, auch in den reinsten Stärkesorten fast nie fehlender Pentosane unter dem Einflusse verdünnter organischer Säuren, Diastasen, ja sogar schon des heissen oder selbst des kalten Wassers (WILEY und KRUG a. a. O.; WEISER, Chz. 24, 334; LINTNER, Z. ang. 1898, 728). Um diesen Fehler, der z. B. bei der Analyse von Futter- und Nahrungsmitteln, bei der Controle von Fütterungs- und Stoffwechsel-Versuchen, u. s. f. leicht zwischen 3 und 36 Proc. des richtigen Stärkewerthes betragen kann, auszugleichen, empfahlen WEISER und ZAITSCHEK (Pf. 93, 98; L. V. 58, 219), den gesammten Gehalt der aufgeschlossenen Masse an reducirendem Zucker festzustellen, und von ihm jene Menge Traubenzucker abzuziehen, die dem nach der Phloroglucin-Methode bestimmten Pentosengehalte äquivalent ist; ein Gemenge gleicher Theile Arabinose und Xylose reducirt nämlich annähernd ebenso stark wie Glykose, und beeinflusst auch das Reductionsvermögen der letzteren nicht erheblich. (Die aus dem Traubenzucker selbst entstehende geringe Menge Furol, etwa 0,36 Proc., ist natürlich entsprechend in Abzug zu bringen.)

Auf die Einzelheiten derartiger, für gewisse Industrien sehr wichtiger Bestimmungen kann jedoch an dieser Stelle ebensowenig eingegangen werden, wie auf die Analyse der reinen Stärke selbst durch Ueberführung in Glykose (s. WEIN's Tabellenwerk, S. 39; KRUG, Chz. 21, R. 157), und dergl. Auch auf die Bestimmung des Traubenzuckers in Fleischwaaren (POLENSKE, Chz. 22, 1071), in manchen Industrieproducten, z. B. im Leder

und in der Seide, zu deren Beschwerung er häufig dient, u. s. f., kann nur verwiesen werden (SIMAND, Z. ang. 1892, 683; SCHRÖDER und BARTEL, D. 293, 229 und N. Z. 33, 231; GNEHM und ROTH, Färber-Ztg. 1902, 133).

Substanzen, deren Nachweis oder Bestimmung neben Traubenzucker und anderen Zuckerarten in neuerer Zeit von Wichtigkeit geworden ist, sind die künstlichen Süssstoffe, z. B. das Benzoësäuresulfinid (missbräuchlicher Weise auch Saccharin genannt), seine Natrium- und Ammonium-Salze, die als „Krystallose", „Sucramin" und dergl. im Handel vorkommen (EHRLICH, D. Z. 26, 1338; BELLIER, C. 1901, 423), seine Verbindungen mit alkylirten Aminen (GIVAUDAN, Chz. 27, 206), sowie das p-Phenetolcarbamid (sogen. Sucrol oder Dulcin); in Ansehung ihres ausserordentlichen Versüssungsvermögens, das bei den verschiedenen Präparaten zwischen 300 und 700 Mal grösser als das des Rohrzuckers sein soll, werden nämlich derartige Substanzen häufig dazu benutzt, um z. B. dem Stärkezucker, den Stärkezuckersyrupen, und zahlreichen anderen Nahrungs- und Genussmitteln den süssen Geschmack des Rohrzuckers und der Rohrzuckersyrupe zu ertheilen.

Hat man auf Benzoësäuresulfinid, $C_6H_4<{SO_2 \atop CO}>NH$, auf Krystallose, $C_6H_4<{SO_2 \atop CO}>N.Na + 2H_2O$, oder auf Sucramin, $C_6H_4<{SO_2 \atop CO}>NH.NH_3$, zu prüfen, so ist es in der Regel zunächst erforderlich, einen geeigneten Extract herzustellen. Zu diesem Zwecke werden feste Substanzen mittelst Aether, Ligroin (Sied. 60°), oder eines Gemisches beider entfettet, in gepulvertem Zustande mit einigen Tropfen Phosphorsäure durchfeuchtet und getrocknet, Flüssigkeiten, Extracte und Syrupe aber erforderlichen Falles verdünnt, und mit Phosphorsäure angesäuert, wobei zugleich die etwa vorhandenen Natrium- oder Ammonium-Verbindungen des Benzoësäuresulfinids zerfallen; hierauf schüttelt man mit reichlichen Mengen Aether aus (erforderlichen Falles zwei- bis dreimal je eine Stunde), und verdampft aus den vereinigten Extracten den Aether; dieses Verfahren ist kürzer und sicherer als die von LINDEMANN und MOTTEN vorgeschlagene Diffusion der angesäuerten Flüssigkeit in 5 bis 10 mm hoher Schicht gegen Aether, der hierbei binnen 24 Stunden alles Sulfinid aufnehmen soll (Bl. III, 9, 441). Gewisse Rohmaterialien erfordern noch besondere Vorbehandlungen:

von Milch z. B. versetzt man 50 ccm mit 10 ccm Alkohol von 99 Proc. und zehnprocentiger Kaliumbisulfat-Lösung, filtrirt von ausgeschiedenem Caseïn und Fett ab, und äthert das Filtrat aus; von Butter löst man einen Theil in zwei Theilen eines Gemisches von Chloroform und Alkohol von 99 Proc., schüttelt mit zwei Volumen Wasser, verdampft die obere wässerig-alkoholische Schicht, und erschöpft den Rückstand mit Aether (LEYS, C. r. 132, 1056). Für Bier und Wein gab SPAETH eine der Glycerinbestimmung im Weine nachgebildete Methode an (Z. ang. 1893, 579); nach seinem, von MORPURGO (Chz. 21, R. 19) und SARTORI (Chz. 25, 952) etwas abgeänderten Verfahren fällt man, falls Bier vorliegt, zunächst mittelst einiger Krystalle Kupfernitrat, oder durch tropfenweisen Zusatz kalt gesättigter Kupfernitrat-Lösung das Hopfenbitter (über die Gründe hierzu s. unten), das sich in Form einer ganz unlöslichen Verbindung abscheidet; nun dampft man 400 ccm des Weines oder des geklärten Bieres unter Zusatz von 50 g Sand und Talkum auf 10 bis 20 ccm ein, fügt 1 bis 3 ccm officineller Phosphorsäure zu, extrahirt im Wasserbade viermal mit 30 ccm einer Mischung gleicher Theile Aether und Ligroin, filtrirt die vereinigten Flüssigkeiten durch Asbest, und verdampft sie im Wasserbade, wobei man zuletzt Luft einbläst. Ist der procentische Gehalt an Sulfinid sehr gering, so kann man schon vor dem Ansäuern mit heissem Alkohol ausziehen, und erst dessen Verdampfungsrückstand mit dem Aether-Ligroin-Gemisch extrahiren. Vortheilhafter bewirkt man jedoch die Anreicherung nach RÖSSING, indem man sich die Differenz der Löslichkeiten des Sulfinids in Aether (bei 15° etwa 1:200) und in Benzin (1:10000) zu Nutze macht (D. Z. 24, 702; C. 99b, 274): man bringt die ätherische Rohlösung unter Sandzusatz im Wasserbade zur Trockne, nimmt den Rückstand durch Verreiben mit etwas absolutem Aether auf, setzt dieser Lösung ein Volumen Benzin zu, filtrirt nach einiger Zeit, löst das Ausgeschiedene in Aether, verdunstet diesen auf einem Uhrglase, und lässt die gelbliche Masse über Schwefelsäure erstarren und krystallisiren. Nach BOUCHER und BOUGNE (Bl. B. 17, 126) ist es empfehlenswerth, Bier (100 bis 200 ccm) in der Kälte, Wein im Wasserbade mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure und 0,01 procentiger Lösung von Kaliumpermanganat zu entfärben, den Ueberschuss des letzteren mittelst schwefliger Säure zu beseitigen, und erst die nunmehr völlig entfärbte, und von Tannin, Salicylsäure, Farb- und Extract-Stoffen gänzlich befreite Lösung zwei-

mal mit je 50 ccm Aether auszuschütteln, was stets rasch und ohne störendes Schäumen gelingt.

Was nun die Untersuchung des auf eine der angegebenen Weisen dargestellten Extractes betrifft, so ist eine directe Abscheidung des Sulfinides in unlöslicher Form nicht möglich; nach Allessandri (C. 88, 1401) und Vitali (C. 99, 1298) fällt zwar Quecksilbernitrat eine unlösliche Verbindung aus, die man durch Schwefelwasserstoff mit Leichtigkeit zerlegen kann, doch ist diese Reaction bisher nicht näher untersucht. Wenig zuverlässig und charakteristisch erweisen sich auch die Farbenreactionen, deren eine ganze Anzahl bekannt ist: Nach Gravill geben schon Spuren Benzoësäuresulfinid beim Erhitzen mit Ferrocyankalium eine charakteristische hellgrüne Färbung (F. 1888, 397); nach Vitali (a. a. O.) entstehen beim Erhitzen mit einem Theile concentrirter Schwefelsäure und drei Theilen Jodsäure oder Kaliumjodat intensiv grüne Streifen, die sich erst blau, dann roth, und zuletzt violett färben; nach Lindo (N. 58, 51) erhält man, wenn man mit etwas Salpetersäure zur Trockne bringt, und dann mit einem Tropfen einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol von 50 Proc. erhitzt, blaue Streifen, die sich allmählich röthlich färben, und beim Erkalten wieder verschwinden; nach Riegler (Chz. 24, R. 291) erzeugt frisch bereitetes p-Diazo-Nitranilin in alkalischer Lösung einen grüngelben Farbstoff, der, mit Alkali und Wasser gereinigt, in ätherischer Lösung auf Ammoniakzusatz intensiv blaugrün wird; nach Leys (Chz. 25, 424; Z. 51, 556) nehmen 5 ccm äusserst verdünnter Sulfinidlösung, auf Zusatz von zwei Tropfen fünfzigfach verdünnter officineller Eisenchloridlösung, und von 2 ccm 0,05 procentiger Hydroperoxydlösung, binnen 30 bis 45 Minuten eine intensiv violette, dauernd haltbare Färbung an; nach Monnet und Koetschet (Bl. III, 17, 690) wirken Phenole und Amidophenole unter Condensation zu Phtaleïnartigen Farbstoffen ein, auf deren Entstehung u. a. auch die prachtvolle Violettfärbung mit Phloroglucin beruhen dürfte (Wauters, Chz. 27, 204); nach Spica (G. 31, 41) macht sich entweder sofort, oder nach längerem Stehen, eine prächtige carmoisinrothe Färbung bemerklich, wenn man mit etwas Aetzkali bis zur Bräunung erhitzt, mit einigen Cubikcentimetern Wasser auskocht, und das Filtrat erst mit etwas Salzsäure und einem Körnchen Zink, und nach 20 Minuten mit einigen Tropfen verdünnter Natriumnitrit-Lösung, und mit fünf bis sechs Tropfen salzsaurer α-Naphtylaminlösung versetzt; doch beruht diese Angabe offen-

bar auf irrthümlicher Auffassung, da Naphtylamin-Lösungen beim Stehen an der salpetrigsäure-reichen Laboratoriumsluft bereits ohne Weiteres eine röthliche Färbung annehmen (Ehrlich, D. Z. 26, 2026). Endlich empfiehlt Börnstein (F. 27, 309), auf Grund einer von Remsen (F. 27, 167) mitgetheilten Beobachtung über das analoge Verhalten der o-Sulfobenzoësäure, 0,05 cg des oben erwähnten trockenen Aether- oder Chloroform-Rückstandes mit 1 cg Resorcin und zwei bis drei Tropfen concentrirter Schwefelsäure im Reagensglase zu erhitzen, ein- bis dreimal vorsichtig aufwallen zu lassen, die erkaltete Lösung zu verdünnen, und mit Alkali zu übersättigen, wobei im Augenblicke des Umschlagens der Reaction plötzlich so intensive Fluorescenz (grün im auffallenden, roth im durchfallenden Lichte) erfolgt, dass sie bei Anwendung von 0,001 g Substanz noch in sechs Litern Wasser auf das Deutlichste hervortritt (F. 27, 165; N. Z. 20, 237; B. 21, 3396 und R. 488). Nach Haas (Chz. 13, R. 95) und Hooker (B. 21, 3395) ist dieses Verfahren nicht unbedingt brauchbar, auch fand Gantter (F. 32, 309), dass manche Harze, z. B. Colophonium, insbesondere aber die im Biere enthaltenen Harze, ebenfalls eine fluorescirende Lösung ergeben, so dass der Nachweis von Benzoësäuresulfinid im Biere keinesfalls auf diese Weise geführt werden kann; das Nämliche gilt nach Moulin (J. ph. VI, 3, 543) und Hasterlik (Chz. 23, 267) für Süssholzextract, Asparagin, Coffeïn, Weinsäure, Citronensäure, Bernsteinsäure, Cumarin u. s. f.; nach Herzfeld (Z. 44, 779 und 48, 558) ist zwar die Reaction, wenn sie genau nach obiger Angabe, und vor Allem mit keiner grösseren Menge Schwefelsäure angestellt wird, in vielen Fällen vertrauenswürdig, und in ihrer Farbenerscheinung charakteristisch, in anderen aber ganz unzuverlässig.

Weitere Methoden zur Erkennung des Benzoësäuresulfinides beruhen auf dem Nachweise gewisser Abbau- oder Zersetzungs-Producte. Erhitzt man z. B. einen Theil des mehrerwähnten Rückstandes der ätherischen Lösung mit drei Theilen Aetzkalk zur Rothgluth, so entstehen Ammoniak, Benzoësäure, Benzol und Schwefelsäure (Vitali, Bl. Ass. 7, 548). Letztere lässt sich auch nachweisen, wenn man den Rückstand mit einigen Tropfen verdünnter Sodalösung aufnimmt, zur Trockne eindampft, 1 bis 2 g fester Soda zusetzt, das Gemisch langsam und in kleinen Mengen in schmelzenden Salpeter einträgt, die Schmelze in Wasser löst, und nach dem Ansäuern mit Salzsäure Chlorbaryum bei-

fügt (HERZFELD und RAISHAUER, D. Z. 11, 123; ALLEN, C. 88, 1046; SPAETH, a. a. O.); durch vorsichtiges Verpuffen mit Kaliumperjodat lässt sich der Schwefel des Sulfinides ebenfalls in Schwefelsäure überführen, und durch Erhitzen mit Natrium auch in Schwefelnatrium (VITALI, Chz. 23, R. 177). Man kann ferner die Imidgruppe HN des Sulfinides zu Salpetersäure HNO_3 oxydiren: erwärmt man mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure und einem Krystalle von Kaliumpermanganat, beseitigt den Ueberschuss des letzteren durch Oxalsäure oder schweflige Säure, setzt etwas Wasser und salzsaures Diphenylamin zu, und führt auf den Boden des Proberöhrchens einige Tropfen reinster Schwefelsäure ein, so zeigt sich an deren Grenzzone der für Salpetersäure charakteristische blaue Ring (SPICA, G. 31, 41); doch kann natürlich jede andere stickstoffhaltige, in den Aetherextract übergegangene Substanz die nämliche Reaction veranlassen (EHRLICH, D. Z. 26, 2026). Endlich lässt sich auch die Entstehung von Salicylsäure beim Schmelzen des Sulfinides mit Natron zu dessen Erkennung benutzen (die Kalischmelze liefert keine Salicylsäure, sondern p-Oxybenzoësäure): man befeuchtet den Rückstand mit etwas Natronlauge, bringt zur Trockne, erhitzt 30 Minuten auf höchstens 220 bis 230°, übersättigt die wässerige Lösung der Schmelze mit Schwefelsäure, zieht die entstandene Salicylsäure mittelst Aether, oder besser mittelst Chloroform aus, und stellt die Farbenreaction mittelst Eisenchlorid an (PINETTE und RÖSE, Chz. 11, 220; KAYSER, C. 88, 936; WAUTERS, Bl. B. 8, 54 und 9, 13; HASTERLIK, Chz. 23, 267), oder weist die Salicylsäure nach der Ueberführung in Pikrinsäure als solche nach (SPICA, a. a. O.). Enthält die ursprüngliche Substanz schon selbst Salicylsäure, so ist die Methode natürlich unanwendbar, oder erfordert die vorherige Abscheidung der Salicylsäure, z. B. als Bromsalicylsäure (HAIRS, Chz. 17, R. 295; WAUTERS, Z. 44, 774). Sind Gerbstoffe und gewisse der Salicylsäure nahestehende Substanzen gegenwärtig, so kann man sie entweder nach BRÉVANS (Chz. 24, R. 148) durch vorsichtige Behandlung mit concentrirter Eisenchloridlösung unter nachfolgendem Zusatze von Calciumcarbonat bis zur schwach alkalischen Reaction ausfällen, oder man benutzt ein von WIRTHLE angegebenes Verfahren (Chz. 24, 1035; 25, 816): man schüttelt den ätherischen Extract mit 10 ccm halbprocentiger Natronlauge, verdunstet den Aether, erhitzt den Rückstand mit 1 g festen Aetznatrons in einer kleinen Porcellanschale im Luft-

trockenschranke allmählich bis 215°, erhält ihn hierbei 15 Minuten lang, kühlt ab, säuert die Lösung in wenig Wasser vorsichtig mit Schwefelsäure an, zieht mit Aether und Ligroin aus, löst den Rückstand in etwas Wasser, und versetzt tropfenweise mit sehr verdünntem Eisenchlorid; ohne dass die oben erwähnten Stoffe stören, ergiebt hierbei z. B. noch 1 mg in 100 ccm Wein oder Bier vorhandenen Sulfinides eine intensiv violette Färbung.

Da indessen allen den angeführten Methoden, auch wenn man sie nach SPICA (a. a. O.) combinirt anwendet, Unsicherheiten anhaften, die sich namentlich beim Nachweise kleiner Mengen Benzoësäuresulfinides als sehr störend erweisen, empfahlen SCHMIDT (Bl. Ass. 5, 13), KAYSER (C. 88, 936), GANTTER (F. 32, 309), FORMENTI (C. 1902b, 542) und Andere, statt der chemischen lieber die physikalischen Eigenschaften des Aetherrückstandes zu prüfen, vor allem das Eintreten einer Krystallisation, das mikroskopische Aussehen der Krystalle, den Schmelzpunkt, — für reines Sulfinid liegt er nach HEFELMANN (C. 95, 768) und ECKENROTH (C. 96, 765) bei 224° —, und den Geschmack; nimmt man den Rückstand mit einigen Tropfen verdünnter Sodalösung auf, so tritt die intensive Süsse noch bei einem Sulfinidgehalte des Ausgangsmateriales von nur 0,001 Proc. unverkennbar hervor (SPAETH, a. a. O.). Das Ergebniss dieser Prüfung wird um so zuverlässiger sein, in je reinerer Gestalt das Untersuchungsobject vorliegt, und es empfiehlt sich deshalb unter allen Umständen, das Sulfinid in Substanz zu isoliren; hierzu dampft man nach HERZFELD und WOLFF (D. Z. 23, 785; Z. 48, 558) den Aetherextract auf einige Cubikcentimeter ein, giesst ihn auf einen Asbestpfropfen, trocknet bei 150°, und erwärmt in einem von HERZFELD construirten Apparate bei 720 mm Vacuum im Wasserstoff-Strome vorsichtig auf höchstens 350°; das Sulfinid sublimirt hierbei über, und setzt sich in reinen Krystallen wieder ab, deren Prüfung leicht und sicher erfolgen kann. Diese Methode ist allen sonst bekannten weitaus überlegen, und sollte in allen irgendwie zweifelhaften Fällen ausschliesslich Anwendung finden; zum Nachweise ganz minimaler Sulfid-Mengen kann sie mit der RÖSSING'schen Benzinfällung combinirt werden, und gestattet dann z. B. noch die Anwesenheit von 10 mg Sulfinid in einem Liter Bier mit Sicherheit zu erkennen (WROCHEM, D. Z. 25, 673).

Die quantitative Bestimmung des Benzoësäuresulfinides ist zur Zeit noch unausführbar, schon weil es keine Mittel zu seiner völligen Extraction giebt (EHRLICH, D. Z. 26, 1338). Unter den

vorgeschlagenen Verfahren sind zu erwähnen: 1. Das Schmelzen des Aetherrückstandes mit Soda und Salpeter, und die Fällung der Schwefelsäure mit Chlorbaryum (REISCHAUER, D. Z. 11, 123); 2. das Schmelzen mit Alkali, und die Bestimmung der Salicylsäure durch Ausziehen aus der essigsauren Lösung mit Benzol und Wägen, oder auf colorimetrischem Wege mit Eisenchlorid (RÉMOND und DELLE, C. 1900b, 745); 3. die Fällung mit Quecksilbernitrat, und die Berechnung aus der Differenz zwischen den Gewichten des gesammten Niederschlages und des in diesem enthaltenen Quecksilbers, das als Schwefelquecksilber bestimmt wird (VITALI, Chz. 24, 832); 4. das Aufnehmen des Rückstandes mit Ammoniak, und die Bestimmung der durch Eindampfen im Wasserbade vom überschüssigen Ammoniak befreiten, und in einigen Cubikcentimetern Wasser gelösten Ammoniumverbindung aus dem Volumen des Stickstoffes, den alkalische Natriumhypobromit-Lösung in Freiheit setzt (DÉFOURNEL, J. ph. VI, 13, 512). Nach HERZFELD (a. a. O.) und EHRLICH (D. Z. 26, 1339) sind einige Methoden schon an sich unzuverlässig, und andere zwar brauchbar, wenn man probeweise reines Sulfinid untersucht, aber nicht, wenn es sich um die Analyse zusammengesetzter Rohstoffe handelt, deren Bestandtheile oft zu ganz analogen Reactionen Anlass geben.

Zur Prüfung auf p-Phenetolcarbamid oder Dulcin,

$$C_6H_5<\begin{matrix}O.C_2H_5\\NH.CO.NH_2,\end{matrix}$$

ist es ebenfalls nöthig, zunächst einen Extract herzustellen. Feste Substanzen löst man nach MORPURGO (Chz. 17, R. 135) in Wasser, concentrirt unter Zusatz von 5 Proc. Bleicarbonat im Wasserbade zum dicken Syrup, zieht mit starkem Alkohol aus, verdunstet das Filtrat, äthert den Rückstand aus, und destillirt den Aether ab. Wein und Bier (200 ccm) klärt man nach BELLIER (Chz. 24, R. 331) mit Quecksilberacetat (2 g) und etwas Ammoniak, bezw. mit phosphorwolframsaurem Natrium (2 bis 3 g), Schwefelsäure (10 bis 12 Tropfen), und Ammoniak, und zwar nach Entfernung des Alkohols; für Limonaden, Fruchtsyrupe u. dgl. empfiehlt sich Klärung mit Bleiessig und Natriumsulfat, und Zusatz von etwas Ammoniak; man schüttelt nun mit 50 ccm Aether oder nach DENNHARDT (C. 96 b, 1135) besser mit Essigester oder Chloroform aus, verdunstet die Lösung, und behandelt, falls nöthig, den Rückstand nochmals auf gleiche Weise. Verdunstet man nun, zuletzt unter Einblasen von Luft, so hinterbleibt das Dulcin in

manchen Fällen in Form weisser oder gelblicher, rein süsser, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslicher Krystalle vom Smp. 173 bis 174°; in anderen erhält man dagegen nur eine gelbliche, mehr oder minder krystallinische Masse, aus der man das Dulcin am besten nach der oben beschriebenen Sublimationsmethode von HERZFELD in Substanz isolirt.

Reactionen, insbesondere Farbenreactionen, auf Dulcin oder sein Zersetzungsproduct p-Phenetidin (THOMS, Chz. 17, 1487) sind ebenfalls bekannt. Erwärmt man einen Theil Dulcin mit zwei Tropfen concentrirter Schwefelsäure, setzt etwas Wasser zu, und lässt auf die erkaltete Mischung vorsichtig etwas Ammoniak oder Natronlauge auffliessen, so bildet sich sofort eine intensiv veilchenblaue Zone (BERLINERBLAU, Chz. 17, 1459). Nach WENDER (Chz. 17, R. 170) kann man auch zu einer Spur des Aether-Rückstandes einige Tropfen rauchender Salpetersäure fügen, die Flüssigkeit, die sich unter heftiger Reaction orangeroth färbt, zur Trockne bringen, und dem neuen Rückstande je zwei Tropfen Phenol und concentrirte Schwefelsäure zusetzen, wobei eine starke blutrothe Färbung eintritt. Verdampft man etwas Dulcin nebst 2 ccm sechsprocentiger Silbernitrat- oder Sublimat-Lösung im Wasserbade unter Umrühren zur Trockne, und erhitzt im Sandbade kurze Zeit auf 160°, so färbt sich die Masse prächtig violett, und giebt an Alkohol einen tief weinrothen Farbstoff ab (RUGGERI, Chz. 97 b, 915). Höchst empfindlich und noch bei 0,001 g Dulcin deutlich, ist ferner die Reaction von JORISSEN (Chz. 20, R. 114): 5 ccm der wässerigen Lösung erwärmt man mit zwei bis vier Tropfen frisch dargestellter, keine überschüssige Salpetersäure enthaltender Mercurinitratlösung fünf bis zehn Minuten im Wasserbade, und streut einige Stäubchen Bleisuperoxyd ein, wobei der blassviolette Ton der Lösung in ein prachtvolles intensives Violett übergeht.

Fügt man zu Spuren Dulcin 1 bis 2 ccm concentrirter Schwefelsäure und einige Tropfen 30- bis 40 procentigen Formaldehydes, und nach 15 Minuten noch 5 ccm Wasser, so entsteht selbst bei 1 mg Dulcin noch eine merkliche Trübung, bei grösseren Mengen aber ein dichter Niederschlag (BELLIER, a. a. O.); da er in Wasser unlöslich ist, und nach dem Auswaschen unzersetzt getrocknet werden kann, zeigt sich hier vielleicht ein Weg zur quantitativen Bestimmung des Dulcins.

B. Die Links-Glykose (l-Glykose).

Die Links-Glykose, $C_6H_{12}O_6$, lässt sich bis jetzt allein durch Reduction des Laktones ihrer Oxysäure, der l-Glykonsäure (s. diese weiter unten), in schwach saurer Lösung mittelst Natriumamalgames darstellen (FISCHER, B. 23, 2618; Z. 40, 994), denn die Behauptung BLUMENTHAL's (Chz. 23, 85; C. r. 128, 117), dass sie in erheblichen Mengen bei der Einwirkung von Salzsäure auf Hühnereiweiss abgespalten werde, ist bisher unerwiesen, und hat auch keine Wahrscheinlichkeit für sich, während die Beobachtung NEUBERG's und MAYER's (H. 37, 530), dass l-Mannose beim Durchgange durch den Thierkörper theilweise in l-Glykose übergehe, auf einen der Umlagerung des Zuckers durch Alkalien ähnlichen Vorgang hinweist, dessen einzelne Phasen jedoch zur Zeit noch unbekannt sind. — Auf den von SALKOWSKI und NEUBERG aufgefundenen, theoretisch wichtigen Weg von der d-Glykose über die d-Glykuronsäure, l-Xylose, l-Gulose und l-Zuckersäure zur l-Glykose ist schon bei Besprechung der Glykuronsäure hingewiesen worden.

Aus l-Glykonsäure gewann FISCHER die l-Glykose durch wiederholtes Lösen und Abpressen des Rohproductes, und Auflösen in heissem Methylalkohol, in Warzen kleiner, harter, krystallwasserfreier Prismen vom Smp. 141 bis 143°, die rein süss schmecken, sich leicht in Wasser, schwer in absolutem Alkohol lösen, aus wässeriger Lösung leicht wieder anschiessen, und die Drehung $\alpha_D = -51{,}4^0$ für $p = 4$, sowie anfängliche Multirotation $\alpha_D = -95{,}5^0$ zeigen. In allen ihren äusseren Eigenschaften gleicht die l-Glykose völlig der d-Glykose, ihre Rotation ist jedoch nur dem Betrage nach die nämliche, der Richtung nach aber eine entgegengesetzte; ferner ist die l-Glykose vollkommen gährungsunfähig (FISCHER, B. 23, 2620; FISCHER und THIERFELDER, B. 27, 2031). Ihre Configuration entspricht nach FISCHER (B. 24, 2683) dem Bilde

```
      COH
       |
  HO—C—H
       |
   H—C—OH
       |
  HO—C—H
       |
  HO—C—H
       |
      CH2OH
```

Die l-Glykonsäure, $C_6H_{12}O_7$, entsteht in geringer Menge (etwa 6 Proc.) beim Erhitzen der stereoisomeren l-Mannonsäure (s. diese) mit Chinolin oder Pyridin auf 140° (FISCHER, B. 23, 2611 und Z. 40, 994; B, 24, 2136); in weit reichlicherer Menge bildet sie sich aber, zugleich mit l-Mannonsäure, bei der Einwirkung von Blausäure auf l-Arabinose, die KILIANI (B. 19, 3029) zuerst untersuchte.

Wie bereits erwähnt, giebt nämlich die l-Arabinose bei der Behandlung mit Blausäure gleichzeitig zwei Cyanhydrine, deren Verseifung zwei Arabinose-Carbonsäuren, $CH_2OH.(CHOH)_3.\overset{*}{C}HOH.COOH$, liefert, die bezüglich des $\overset{*}{C}$ bezeichneten Kohlenstoffatomes stereoisomer sind, und sich nicht mit einander verbinden (FISCHER, B. 23, 799, 2134, 2623). Die eine von ihnen, die allein KILIANI entdeckte und als „Arabinosecarbonsäure" beschrieb, hat sich später als l-Mannonsäure erwiesen, und wird bei der l-Mannose geschildert werden; die andere, die FISCHER als l-Glykonsäure erkannte, bleibt in der letzten Mutterlauge von der Krystallisation der l-Mannonsäure zurück.

Um sie aus dieser zu gewinnen, stellt man zunächst aus einer kleineren Menge, z. B. 20 g, durch einstündiges Kochen im Wasserbade mit 80 g Wasser, 20 g Phenylhydrazin, und 15 g Essigsäure von 50 Proc., ihr Hydrazid dar (s. dieses weiter unten), filtrirt nach dem Erkalten, wäscht mit Wasser, Alhohol und Aether aus, und krystallisirt, unter Zusatz von Knochenkohle, aus 10 Theilen Wasser um; das krystallisirte Hydrazid kocht man $^1/_2$ Stunde mit 20 Theilen Barytwasser (10 Proc. reines Barythydrat enthaltend), entfernt das Phenylhydrazin durch acht- bis zehnmaliges Ausäthern, fällt genau mit Schwefelsäure, entfärbt mit Knochenkohle, kocht mit Calciumcarbonat, bis neutrale Reaction eintritt, concentrirt das nochmals entfärbte Filtrat zum Syrup, fügt dessen kochender Lösung in möglichst wenig Wasser Alkohol bis zur beginnenden Trübung zu, wartet einige Tage ab, bis der anfangs zäh ausfallende Syrup hart und fest wird, und krystallisirt ihn schliesslich aus wenig warmem Wasser um, wodurch man reines l-glykonsaures Calcium erhält.

Sobald man nun etwas von diesem Salze besitzt, kocht man den Rest der eingangs erwähnten Mutterlauge direct mit Calciumcarbonat bis zum Eintreten neutraler Reaction, entfärbt mit Knochenkohle, und rührt in das eingedickte Filtrat das gewonnene Calciumsalz ein; schon nach wenigen Tagen ist ein dicker Krystall-

brei vorhanden, und durch Umkrystallisiren des mit etwas kaltem Wasser verriebenen Calciumsalzes aus heisser, wässeriger Lösung erhält man es rein; 50 g Arabinose geben (neben 20 g l-Mannonsäure-Lakton) 8 bis 9 g l-glykonsaures Calcium. Zerlegt man dieses Salz mit Oxalsäure, so entsteht die freie l-Glykonsäure, die aber beim Abdampfen zum Theil in ihr Lakton übergeht, so dass schliesslich ein unkrystallinisches, stark linksdrehendes Gemisch von Säure und Lakton hinterbleibt. Erhitzt man l-Glykonsäure mit Chinolin eine Stunde auf 140°, so geht sie zum Theil wieder in l-Mannonsäure über. Das Calciumsalz, $(C_6H_{11}O_7)_2.Ca$, bildet blumenkohlartige Massen mikroskopischer Nadeln, enthält kein Krystallwasser, löst sich in drei bis vier Theilen heissen Wassers, zeigt für $p = 10$ die Drehung $\alpha_D^{20} = -6{,}64^0$, und besitzt keine Multirotation; löst man 0,25 g davon in 3 ccm Wasser, erhitzt mit fünf Tropfen Salzsäure vom specifischen Gewichte 1,19 etwa fünf Minuten bis fast zum Kochen, und kühlt ab, so dreht die Lösung im 100 mm-Rohre — 1,52°. Ein basisches Calciumsalz scheidet sich in farblosen Flocken ab, wenn man in die laue, wässerige Lösung des neutralen Salzes Calciumhydroxyd einträgt, und dann erwärmt; die Salze des Baryums, Strontiums und Cadmiums krystallisiren nicht, und lösen sich sehr leicht in Wasser. Das Hydrazid, $C_6H_{11}O_6.(N_2H_2.C_6H_5)$, entsteht bei einstündigem Kochen, und krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Tafeln und Prismen, die bei raschem Erhitzen bei 200° unter Zersetzung schmelzen.

Als eine α-Amino-l-Glykonsäure, $CH_2OH.(CHOH)_3.CH(NH_2).COOH$, ist nach FISCHER und LEUCHS (B. 35, 3787) vermuthlich die l-Glykosaminsäure (l-Chitaminsäure) anzusehen, die bei der Einwirkung von Cyanammonium auf l-Arabinose, oder von Blausäure auf l-Arabinosimin entsteht. Zur Darstellung erwärmt man in einem geschlossenen Gefässe 20 g des Imines mit 4,8 ccm reiner Blausäure und 10 ccm Wasser 30 Minuten auf 40°, trägt die dunkle Masse in 100 ccm stark gekühlte Salzsäure vom specifischen Gewichte 1,19 ein, concentrirt nach eintägigem Stehen im Vacuum, kocht den Rückstand mit überschüssigem Barytwasser im Vacuum, bis kein Ammoniak mehr entweicht, neutralisirt mit Schwefelsäure, fällt die Reste der Säuren durch Kochen mit Bleioxyd, behandelt mit Schwefelwasserstoff, und versetzt das im Vacuum eingedickte Filtrat mit Alkohol; den dunkeln Niederschlag verreibt man mit 6 ccm Wasser, und krystallisirt den Rückstand unter Zugabe von Knochenkohle aus heissem Wasser um.

Die l-Glykosaminsäure bildet farblose Nadeln und Tafeln, die sich bei 250° ohne vorheriges Schmelzen zersetzen, löst sich in 33,9 Theilen Wasser von 20° und 5 Theilen von 100°, zeigt in übersättigter wässeriger Lösung für $c = 6{,}6$ $\alpha_D^{20} = +3^\circ$, in 2,5 procentiger Salzsäure gelöst für $c = 8{,}82$ $\alpha_D^{18} = +14{,}31^\circ$, und besitzt anfangs eine um etwa 10 Proc. höhere Rotation. Sie ist in jeder Hinsicht der Antipode der d-Glykosaminsäure, und geht auch, unter denselben Bedingungen wie diese, in ein Lakton über, dessen Reduction mit Natriumamalgam zum l-Glykosamin führt.

Durch Reduction der l-Glykonsäure, bezw. ihres Laktones gelangt man, wie bereits erwähnt, zur l-Glykose, durch Oxydation mit Salpetersäure, nach den Vorschriften von Liebig (A. 113, 4) und Tollens (A. 249, 218) zur Links-Zuckersäure, die nach Fischer und Stahel (B. 24, 534), auch bei der Oxydation der l-Gulose entsteht (s. diese); von den Mutterlaugen der l-Mannonsäure ausgehend, und im Uebrigen wie bei der Darstellung der d-Zuckersäure aus d-Glykose verfahrend, kann man leicht direct 25 bis 30 Proc. l-zuckersaures Kalium erhalten. Dieses sehr charakteristische Salz krystallisirt in Büscheln farbloser Nadeln der Formel $C_6H_9KO_8$, löst sich in 68 Theilen Wasser von 15° C., und zeigt Linksdrehung, in fünfprocentiger wässeriger Lösung im 200 mm-Rohre —0,7°; löst man 0,5 g in 10 ccm Wasser, und erhitzt mit sieben Tropfen Salzsäure vom specifischen Gewichte 1,19 etwa fünf Minuten bis fast zum Sieden, so findet man im 200 mm-Rohre die Rotation —3°. Das Silbersalz, $C_6H_8Ag_2O_8$, bildet weisse Flocken, das Calciumsalz, $C_6H_8CaO_8 + 4H_2O$, eine weisse, in heissem Wasser schwer lösliche Masse, das Doppelhydrazid farblose Blättchen, die bei 213° unter Zersetzung schmelzen, und sich beim Erwärmen der freien Säure oder des Kaliumsalzes mit Phenylhydrazin im Wasserbade rasch abscheiden (Fischer, B. 23, 2611; Z. 40, 994; Fischer und Stahel, B. 24, 534).

α-Methyl-l-Glykosid wird ebenso bereitet wie das d-Glykosid, und gleicht diesem in jeder Hinsicht, doch zeigt es etwa $\alpha_D = -156{,}9^\circ$, und wird durch Emulsin und Hefeninfusion nicht verändert (Fischer, B. 27, 3479; Z. 45, 531).

β-Methyl-l-Glykosid wurde in farblosen, in Aceton löslichen Krystallen, bisher jedoch nicht ganz rein gewonnen; Emulsin und Hefeninfusion hydrolysiren es nicht (Fischer, B. 28, 1152; N. Z. 34, 181).

Das l-Glykose-Diphenyl-Hydrazon, $C_6H_{12}O_5 . N_2(C_6H_5)_2$, scheidet sich, beim zweistündigen Erwärmen verdünnter alkoholischer l-Glykose-Lösung mit $1^1/_2$ Theilen Diphenylhydrazin im Einschlussrohre auf 100°, zunächst als Oel ab, krystallisirt aber sodann in sehr charakteristischen, farblosen, feinen Nadeln vom Smp. 162°, die sich in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht lösen.

Das l-Glykose-Osazon, $C_{18}H_{22}N_2O_4$, entsteht auf analoge Weise, wie das Osazon der d-Glykose, und ist diesem sehr ähnlich (FISCHER, B. 23, 2618). Es krystallisirt in gelben Nadeln, die rasch erhitzt bei 208° unter Gasentwickelung schmelzen, in kaltem Wasser, Alkohol und Aether schwer löslich sind, und in Eisessig gelöst starke Rechtsdrehung zeigen; bei der Zerlegung mit concentrirter Salzsäure entsteht ein l-Glykoson, dessen Reduction zur l-Fruktose (s. diese) führt (FISCHER, B. 23, 373; Z. 40, 707).

C. Die inactive Glykose (i-Glykose).

Inactive Glykose erhielt FISCHER (B. 20, 2566) durch Lösen gleicher Theile d- und l-Glykose in Wasser, oder durch Reduction eines Gemisches gleicher Theile von d- und l-Glykonsäurelakton in saurer Lösung mittelst Natriumamalgam; ob i-Glykose, wie LOEW angiebt (Chz. 23, 566), in kleiner Menge auch bei der Condensation der Glycerose durch verdünnte Natronlauge neben i-Fruktose entsteht (s. diese), bedarf noch weiterer Untersuchung. Sie bildet sich ferner aus i-Mannose beim Durchgange durch den Thierkörper, unter theilweiser Umlagerung (NEUBERG und MAYER, H. 37, 530). Die i-Glykose ist ein farbloser, rein süsser, leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslicher Syrup, zeigt kein Drehungsvermögen, und wird von Hefe nur zur Hälfte vergohren, da diese die l-Glykose nicht anzugreifen vermag.

α-Methyl-i-Glykosid krystallisirt aus der heissen alkoholischen Lösung eines Gemenges gleicher Theile der d- und l-Verbindung in feinen Nadeln vom Smp. 163 bis 166°; es zeigt keine Drehung, und seine racemische Natur steht nicht zweifellos fest (FISCHER, B. 28, 1153; Z. 45, 531).

Das i-Glykose-Diphenyl-Hydrazon, $C_6H_{12}O_5 . N_2 . (C_6H_5)_2$, bildet farblose Krystalle, die schon bei 132 bis 133° schmelzen, also weit niedriger als jene der d- und l-Glykose-Verbindungen.

Das i-Glykose-Phenyl-Osazon, $C_{18}H_{22}N_4O_4$, ist identisch mit dem Osazone der i-Mannose (s. diese) und der anfänglich als α-Acrose bezeichneten i-Fruktose (s. diese). Es scheidet sich bei mehrstündigem Kochen aus, und bildet rein gelbe, feine lange Nadeln oder kurze mikroskopische Prismen, die bei 210° sintern und bei 217° unter Zersetzung schmelzen; es löst sich kaum in Wasser, Aether, und Benzol, wenig in Essigester und in heissem, absolutem Alkohol (in 250 Theilen), ziemlich jedoch in heissem Eisessig (FISCHER und TAFEL, B. 20, 2566 und 3384; FISCHER, B. 23, 381 und 2617; Z. 40, 707 und 994). Erwärmt man das i-Osazon mit 20 Theilen Salzsäure vom specifischen Gewichte 1,19 rasch auf 45°, und verfährt dann weiter wie bei der analogen Behandlung des d-Glykosazones, so erhält man i-Glykoson, $C_6H_{10}O_6$, als farblosen, in der Kälte amorph erstarrenden Syrup; es wird von Alkalien gebräunt, giebt in wässeriger Lösung auf 140° erhitzt Furol, und sechs Stunden mit Salzsäure von 18 Proc. gekocht viel Humus und etwas Lävulinsäure, liefert eine Bleiverbindung und eine krystallisirte, in Wasser schwer lösliche, bei 185° schmelzende Verbindung mit o-Toluylendiamin, wird durch Phenylhydrazin wieder in das Osazon zurückgeführt, durch Methylphenyl-Hydrazin in das Methylphenyl-Osazon der r-Fruktose (s. diese) verwandelt (NEUBERG, B. 35, 2632), und durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure in i-Fruktose, und weiterhin durch Natriumamalgam in i-Mannit (s. weiter unten) umgesetzt (FISCHER und TAFEL, B. 22, 97). Das i-Glykosazon selbst wird durch Zinkstaub und Essigsäure zu i-Isoglykosamin (früher α-Acrosamin genannt) reducirt; diese Base ist ein stark reducirender Syrup, wird durch Alkali unter Ammoniakentwickelung gebräunt, giebt ein syrupöses Acetat und ein schön krystallisirtes Oxalat, $(C_6H_{13}NO_5)_2 . C_2H_2O_4$, liefert mit Phenylhydrazin gekocht wieder das i-Osazon, und mit salpetriger Säure behandelt die i-Fruktose (FISCHER und TAFEL, B. 20, 2566 und 3384; FISCHER, B. 23, 386, und Z. 40, 707).

Die i-Glykonsäure entsteht durch Mischen gleicher Theile d- und l-Glykonsäure, durch Oxydation der i-Glykose, und durch Umlagerung der i-Mannonsäure (s. diese) beim Erhitzen mit Chinolin oder Pyridin; beim Abdampfen ihrer Lösung erhält man ein Gemisch der Säure und des Laktones, das keinerlei Drehungsvermögen zeigt. Das Calciumsalz, $(C_6H_{11}O_7)_2 . Ca + H_2O$, verliert sein Krystallwasser noch nicht bei 100°, und bedarf 16 bis 20 Theile siedenden Wassers zu seiner Auflösung, während die beiden

Componenten nur gegen fünf Theile erfordern; concentrirt man eine Lösung gleicher Theile d- und l-glykonsauren Calciums langsam im Wasserbade, so scheidet sich das i-Calciumsalz krystallinisch ab, dampft man aber rasch ein, so fällt ein amorphes schwer lösliches Calciumsalz aus, das jedoch, mit mehr Wasser versetzt und neuerdings eingedampft, wieder krystallinisch wird. Das Hydrazid der i-Glykonsäure, $C_6H_{11}O_6 . N_2H_2 . C_6H_5$, krystallisirt in kleinen farblosen Warzen vom Smp. 188° (Fischer, B. 23, 2617; Z. 40, 994).

Als α-Amino-i-Glykonsäure ist nach Fischer und Leuchs (B. 35, 3787) die r-Glykosaminsäure, $C_6H_{13}O_6N$, anzusehen, die sich beim Abkühlen einer Lösung von je 0,5 g der d- und l-Säure in 25 ccm siedendem Wasser abscheidet. Sie bildet mikroskopische Nadeln und dünne Blättchen, löst sich erst in 574 Theilen Wasser von 20° und in 24 Theilen von 100°, ist optisch-inactiv, und verhält sich in jeder Hinsicht als wahre racemische Verbindung.

Die i-Zuckersäure erhält man durch Mischen gleicher Theile d- und l-Zuckersäure, sowie durch Oxydation der i-Glykose oder i-Glykonsäure; sie besitzt kein Drehungsvermögen. Das Salz $C_6H_9KO_8$ krystallisirt in Büscheln sehr feiner Nadeln, und löst sich wenig in kaltem, ziemlich in heissem Wasser; das Hydrazid bildet farblose Blätter, die bei 210° unter Zersetzung schmelzen (Fischer, a. a. O.).

D. Die Mannose (Rechts-Mannose, d-Mannose, Isomannitose, Seminose, Carubinose).

1. Vorkommen und Entstehung; Darstellung; Formel; Synthese.

Vorkommen und Entstehung. Bei der Oxydation des Mannits mit Salpetersäure hatte bereits Dafert (Z. 34, 574; B. 17, 227) neben d-Fruktose (Lävulose) einen Syrup erhalten, in dem aller Wahrscheinlichkeit nach noch andere Zuckerarten gegenwärtig sein mussten, deren Abscheidung aber unter Anwendung der damals bekannten Hülfsmittel nicht gelang. Erst Fischer (B. 20, 821) vermochte bestimmt nachzuweisen, dass sich durch Phenylhydrazin zwei Zuckerarten aus den Oxydationsproducten des Mannits isoliren lassen, nämlich Fruktose als Osazon, und ein neuer Zucker, $C_6H_{12}O_6$, in Gestalt eines Hydrazones, das sich auffälliger Weise schon in kaltem Wasser schwer löslich

zeigte; der aus dem Hydrazone rein abgeschiedene Zucker wurde Mannose genannt (FISCHER und HIRSCHBERGER, B. 21, 1805; 22, 365), und erwies sich identisch mit der „Isomannitose“, die TOLLENS und GANS (B. 21, 2150) durch Hydrolyse des Salepschleimes, und mit der „Seminose“, die REISS (B. 22, 609; Z. 39, 729) durch Hydrolyse der Reservecellulose verschiedener Pflanzensamen gewonnen hatten (FISCHER und HIRSCHBERGER, B. 22, 365 und 1155).

Mannit kann zu d-Mannose oxydirt werden: durch Salpetersäure (DAFERT, a. a. O.), durch Kaliumbichromat und verdünnte Schwefelsäure (WEFERS-BETTINK, C. 1901b, 1320), durch alkoholische Chinonlösung im Sonnenlichte (CIAMICIAN und SILBER, B. 34, 1532), durch Hydroperoxyd und Eisenoxydulsalze (FENTON und JACKSON, S. 75, 1), u. s. f., endlich auch durch gewisse Mikroben, z. B. Bac. subtilis, Bac. mesentericus vulgaris, und Tyrothrix tenuis (PÉRÉ, C. 96 b, 711); mittelst Diazonium-Salzen lässt sich hingegen Mannit nicht zu Mannose oxydiren (HANTZSCH und VOCK, B. 36, 2062).

Auf dem Wege chemischer Umwandlung entsteht d-Mannose durch Umlagerung der d-Glykose oder d-Fruktose unter dem Einflusse kleiner Mengen Alkali oder Neutralsalze (s. unten).

d-Mannose als solche kommt nach TSUKAMATO im Safte der Stengel von Amorphophallus Konjaku vor, einer in Japan sehr verbreiteten Pflanze (C. 97, 933), nach FLATAU und LABBÉ in den Schalen der Orange (Bl. III, 19, 408; Z. 48, 575), und nach GRÜSS (Bot. 20, 36), neben anderen Monosen, transitorisch in der Lösungszone des Endosperms keimender Datteln; sie findet sich ferner, nach PRINSEN-GEERLIGS (Chz. 21, R. 150) zu 4 bis 5 Proc., nach PELLET (Chz. 24, R. 356; Bl. Ass. 18, 758 und 19, 834) zu 0,5 bis 1 Proc., in manchen Colonialmelassen, stammt aber nicht aus dem Zuckerrohre her, das niemals Mannose enthält, sondern bildet sich erst in Folge Einwirkung von Alkalien, vielleicht auch von gewissen Neutralsalzen, auf den reducirenden Zucker der Fabrikations-Säfte (s. unten).

Dass die Strophantobiose (s. diese) bei der Hydrolyse in d-Mannose und Rhamnose zerfällt (FEISST, B. 33, 2091), ist schon bei Besprechung letzterer erwähnt worden. Ob Mannose auch in Glykosid-artiger Bindung vorkommt, ist noch fraglich, da die „Mannose-ähnlichen“ Zucker aus dem Scammonin der Scammonia-Winde (KROMER, C. 93, 311) und aus dem Ipomolin des Convolvulus panduratus (KROMER, C. 93, 428), nicht in genügender

Reinheit dargestellt sind, um aus ihren Eigenschaften bestimmte Schlüsse ziehen zu können.

Weit verbreitet sind hingegen in der Natur die, als Anhydride oder als anhydrid-artige Condensationsproducte der Mannose zu betrachtenden **Mannane**, die in vielfältigen Formen auftreten, und ausser verschiedenen Arten eigentlichen Mannans häufig auch noch analoge Anhydride anderer Zuckerarten (Glykose, Galaktose, Pentosen, Methylpentosen ...) beigemengt oder chemisch gebunden enthalten.

Von den in annähernd reiner (?) Form dargestellten **Mannanen** ist zunächst jenes **der Hefe** zu erwähnen (HESSENLAND, Z. 42, 671). Um es zu gewinnen, kocht man Hefe mit etwas Kalkmilch über freier Flamme dreimal je sechs Stunden aus, versetzt das, mit Ammoniumoxalat genau entkalkte und etwas concentrirte Filtrat mit einem Volumen Alkohol von 96 Proc., trennt die ausgefällte gummiartige Masse sofort von der Mutterlauge, schüttelt, wäscht und knetet sie wiederholt mit Alkohol, lässt die gereinigte und erhärtete Substanz, in kleine Stücke zertheilt, acht Tage unter absolutem Alkohol stehen, reibt sie zu Pulver, und saugt dieses trocken ab. Man erhält so 6 bis 7 Proc. des Hefengummis an Mannan. Dieses hat die Formel $C_6H_{10}O_5$, bildet eine weisse amorphe Masse, zeigt in schwach alkalischer Lösung starke Rechtsdrehung, $\alpha_D = +283{,}7^0$ bis $+287{,}6^0$, ist in Wasser unter Aufquellen etwas löslich, in starkem Alkohol unlöslich, löst sich leicht in Alkalien, wirkt nicht reducirend, verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin, und giebt bei der Hydrolyse neben wenig Glykose als Hauptproduct d-Mannose; bei der Oxydation entsteht demgemäss, neben wenig d-Zuckersäure, hauptsächlich d-Mannozuckersäure (s. diese weiter unten). Beim Kochen mit FEHLING'scher Lösung giebt das Mannan, ähnlich wie das Dextran, einen Niederschlag, bestehend aus einer im trockenen Zustande grünen Verbindung $(C_6H_{10}O_5)_2 . CuO + H_2O$; Bleiessig fällt aus der alkalischen Lösung die Verbindung $(C_6H_{10}O_5)_2 . PbO + H_2O$, als zersetzliche, in Wasser lösliche Masse; das Trinitrat, $C_6H_7(NO_2)_3O_5$, ist weiss, in Wasser unlöslich, und durch Kali leicht und ohne Zersetzung verseifbar; das Triacetat, $C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5$, ist weiss, amorph, erstarrt nicht gallertig unterhalb 100° (wie das Triacetat des Dextrans), und löst sich leicht in Eisessig, Aceton, Chloroform, heissem Alkohol und Nitrobenzol, nicht aber in Wasser und Aether.

Die Untersuchungen SALKOWSKI's (B. 27, 497 und 925) und

WROBLEWSKI's (J. pr. II, 64, 1) machen es jedoch fraglich, ob HESSENLAND's Substanz wirklich völlig einheitlich war. Ersterer gewann Hefengummi (etwa 2 Proc.) aus Presshefe, indem er 500 g von dieser nebst 5 Litern Wasser und 150 g Aetzkali eine halbe Stunde gelinde kochte, absitzen liess, die klare Lösung mit 750 ccm FEHLING'scher Lösung im Wasserbade erhitzte, die hierbei in bläulichweissen Klumpen ausfallende Kupferverbindung des Gummis durch Auskneten und Auskochen mit Wasser reinigte, sie dann mit etwas Salzsäure verrieb und drei bis vier Volumen Alkohol von 90 Proc. zusetzte, den abgeschiedenen Gummi in Wasser löste, mit Alkohol fällte, und mit absolutem Alkohol und Aether entwässerte; man löst hierauf nochmals in 25 Theilen Wasser, setzt zur klaren Lösung einige Tropfen Salzsäure, giesst sie in sieben Volume absoluten Alkohol ein, wäscht den Niederschlag mit Alkohol und Aether, lässt ihn unter Aether erhärten, und verjagt die Reste Aether durch rasches Verreiben in einer Schale. Der reine Gummi bildet ein weisses, feines, nicht hygroskopisches Pulver, hat die Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$ (wie der „Pilzschleim", den LOEW und NAEGELI, A. 193, 242, aus Hefe isolirten), löst sich in warmem Wasser leicht zu einer klaren, dünnen, leicht filtrirbaren, sehr klebrigen Flüssigkeit, giebt beim Eindicken eine gelbliche durchscheinende Masse, und zeigt die Drehung $\alpha_D = +90,1^o$. Bei der Hydrolyse, die bei kleinen Mengen in verdünnter Lösung rasch und leicht, bei grossen Mengen langsamer erfolgt, erhält man Mannose; FEHLING'sche Lösung trübt noch eine Lösung des Gummis von 1:5000, und fällt noch eine solche von 1 : 1000 unter Abscheidung einer Kupferverbindung, und ähnlich wirkt auch ammoniakalische Kupferlösung, aber nur, wenn sie etwas freies Alkali enthält. Ammoniakalischer Bleiessig fällt eine Bleiverbindung; die mit einem Volumen starker Salzsäure versetzte einprocentige Lösung des Gummis wird durch fünfprocentige Phosphorwolframsäure nicht gefällt, und unterscheidet sich hierdurch von einer Lösung arabischen Gummis.

Im Rückstande des Hefengummis befindet sich nach SALKOWSKI (B. 27, 3325) die Hefencellulose; ein Theil von dieser, die sogenannte Erythrocellulose, die sich mit Jod braunroth färbt, ist bei andauerndem Kochen unter Druck in Wasser löslich, scheint, wie bereits oben erwähnt, mit dem sogenannten Hefenglykogen von ERRERA und LAURENT nahe verwandt oder sogar identisch zu sein, und giebt bei der Hydrolyse d-Glykose; der

andere Theil ist in Wasser unlöslich, wird durch Jod nicht gefärbt, bildet feucht eine flockige, klebrige Masse, im Wasserbade getrocknet eine zähe Haut, kann durch Kochen mit fünfprocentiger Schwefelsäure nur schwierig und langsam verzuckert werden, und liefert dabei neben viel d-Glykose auch viel d-Mannose, ist also wohl nicht einheitlicher Natur.

Nach OSHIMA (H. 36, 42) ergiebt die Hydrolyse des Hefengummis neben Mannose und d-Glykose auch noch etwas Fukose (?), wodurch ebenfalls das Vorhandensein eines reinen Mannanes unwahrscheinlich wird.

Das, durch VAN EKENSTEIN (C. r. 125, 719) als solches erkannte Mannan der Johannisbrot-Samen, das EFFRONT als „Caruban“ bezeichnet hatte (C. r. 125, 38 und 116), zeigt, über Schwefelsäure getrocknet, die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$, und ist eine weisse schwammige, leicht zerbrechliche Masse, die mit Wasser schleimig aufquillt, mit drei- bis vierprocentiger Natronlauge eine zähflüssige Lösung giebt, sich in kalter Salzsäure zu einer farblosen, weder polarisirenden noch reducirenden Flüssigkeit löst, durch heisse Säuren aber hydrolysirt wird; hierbei entstehen nach VAN EKENSTEIN (C. r. 125, 38, 116, 309) zunächst amorphe Zwischenproducte, die sich in Wasser, nicht aber in Alkohol lösen, Rechtsdrehung zeigen (etwa $\alpha_D = +48^0$), nicht gährungsfähig sind, und schwach reducirend wirken; als Endproduct der Hydrolyse ist, neben geringen Mengen Galaktose und Arabinose (?), nur d-Mannose nachweisbar.

Der Salepschleim, aus dem mittelst verdünnter Säuren zuerst GANS und TOLLENS (B. 21, 2150) Mannose gewannen, besteht nach HILGER (B. 36, 3198), wenn völlig gereinigt, aus einem weissen, neutralen, in Wasser löslichen, durch Alkohol fällbaren Mannane $(C_6H_{10}O_5)_2$, dessen völlige Hydrolyse ausschliesslich Mannose ergiebt, während die unvollständige zunächst zu einem Manno-Tetrasaccharide und einer Manno-Biose zu führen scheint (s. diese). Bei der Oxydation nach dem Verfahren von WILL und LENZE geht aus dem Schleime ein Trinitrat hervor; die Oxydation mit Hydroperoxyd erzeugt Formaldehyd, Ameisensäure, Kohlensäure, d-Mannozuckersäure (s. unten), und d-Trioxyglutarsäure, letztere vermuthlich in der Weise, dass die Aldehydgruppe der Mannose in Form von Ameisensäure abgespalten, und der Rest des Molecüls weiteroxydirt wird.

Ein Mannan, $C_6H_{10}O_5$, früher „Secalan“ genannt, ist nach RITTHAUSEN (J. pr. I, 102, 321; Chz. 21, 717) und EFFRONT (a.

a. O.) auch aus Mehl und Kleie von Gerste und Weizen durch Weingeist ausziehbar. Durch starken Alkohol gefällt, mit Alkohol gewaschen, und über Schwefelsäure getrocknet, ist es eine weisse, voluminöse Masse, die mit Wasser und Weingeist zähflüssige Lösungen giebt, keine Rotation zeigt, von FEHLING'scher Lösung in Form eines lockeren, blauen, in Kalilauge unlöslichen Niederschlages gefällt wird, und bei der Hydrolyse hauptsächlich Mannose ergiebt.

Das Mannan aus den Blättern der japanischen Pflanze Amorphophallus Konjaku stellt, mit Wasser ausgezogen und durch Alkohol gefällt, eine weisse lockere Masse dar, die feucht in Wasser löslich, nach dem Trocknen bei 100° aber unlöslich ist, Rechtsdrehung zeigt, durch FEHLING'sche Lösung als blauer, durch ammoniakalischen Bleiessig als weisser, und durch Eisenchlorid als gelber Niederschlag gefällt wird (TSUKAMATO, C. 97, 933).

Mannane verwandter Natur, deren nähere Untersuchung aber noch aussteht, sind in zahlreichen Classen des Pflanzenreiches, sowie in den verschiedensten Theilen der Pflanzen nachgewiesen. Sie finden sich z. B.: in der Alge Porphyria laciniata (TOLLENS und OSHIMA, B. 34, 1422), im Schimmelpilze Penicillium glaucum (ZANOTTI, C. 99, 1210), im Mutterkorne (VOSWINKEL, B. 24, R. 906 und C. 94, 650; s. KRUSKAL, C. 92b, 371), im Invertin der Hefe und daher im Hefenpresssafte (KÖLLE, H. 29, 429; WROBLEWSKI, J. pr. II, 64, 1), in den Wurzeln japanischer Aroïdeen (TSUJI, C. 94b, 1049), in den Wurzeln der Spargel-, Cichorien-, Helianthus- und Taraxacum-Arten (STORER, C. 1902b, 1155), in den Wurzeln des Rothklees (STORER, Chz. 27, R. 241), in den Knollen vieler Orchideen (HÉRISSEY, C. r. 134, 721), und bis zu 50 Proc. in den Wurzeln des japanischen Conophallus Konjaku, deren Extract als Volksnährmittel dient (TSUJI, L. V. 45, 436), und zwar theils in löslicher, theils in unlöslicher Form (KINOSHITA, C. 96, 45); im Schleime der japanischen Hydrangea paniculata (SAWAMURA, C. 1902b, 1328); im arabischen Gummi (ULLIK, C. 92, 432); im Ammoniakharz-Gummi (FRISCHMUTH, Chz. 21, R. 289); in vielen europäischen Hölzern und daher auch in der sogenannten Holzsulfitlauge (WHEELER und TOLLENS, B. 22, 1046 und Z. 39, 863; TOLLENS und JACKSON, Z. 41, 896; LINDSEY und TOLLENS, Z. ang. 1892, 154 und B. 23, 2990); im Holze der japanischen Cryptomeria-Arten (KIMOTO, a. a. O.); im Ast- und Stammholze, sowie in Blättern oder Nadeln zahlreicher amerika-

nischer Bäume und Sträucher (Fichten und anderer Coniferen, Linde, Kastanie, Apfelbaum, Maulbeerbaum, Flieder ...), in denen sie die Rolle eines im Laufe der Jahreszeiten an Menge wechselnden, z. B. zur Zeit der Blattbildung verschwindenden Reservestoffes spielen (STORER, a. a. O.); in vielerlei Früchten, z. B. in Aepfeln, Oliven, Kastanien, Bananen und Mandeln (STORER, a. a. O.), u. s. f. Ganz besonders reich (bis zu 35 und mehr Procenten) an einfachen und gepaarten Mannanen verschiedener Condensationsstufen sind die Reserve-Cellulose, die Hemicellulose, und das sogenannte hornige Eiweiss oder Horneiweiss mannigfaltiger Samen, von denen aber an dieser Stelle nur jene erwähnt seien, die bei der Hydrolyse, wenn nicht ausschliesslich, so doch überwiegend d-Mannose ergeben sollen, wie z. B. die von REISS (B. 22, 609; Z. 39, 729; L. J. 18, 707), SCHULZE (B. 22, 1192; 24, 2277; H. 14, 227), BERTRAND (Chz. 16, 1156), LIÉNARD (C. r. 135, 593), STORER (a. a. O.), und KIMOTO (C. 1902b, 1417) untersuchten Samen vieler Palmen, Liliaceen, Irideen, Rubiaceen, und Loganiaceen, die zahlreicher Klee-Varietäten und Kiefer-, Lerchen-, Ceder-, und Wachholder- (nicht aber Birken-, Weiden-, und Pappel-) Arten (STORER, a. a. O.), ferner die der Steinnüsse, der Spargel (PETERS, A. ph. 240, 53), und des japanischen Diospyros Kaki (TSUJI, a. a. O.), dessen Fruchtsaft aber ausschliesslich Invertzucker führt (ISHII, C. 94b, 1048).

Aus der Reihe der gepaarten Mannane sind näher bekannt, und werden, obwohl vielleicht mit zweifelhaftem Rechte, als wirkliche chemische Verbindungen betrachtet:

1. Die Galakto-Mannane, die zuerst SCHULZE (B. 23, 2579), sowie SCHULZE, STEIGER und MAXWELL (H. 14, 227) in den Datteln, Palmkernen und Cocosnüssen beobachteten; in manchen Samen sind sie so reichlich vorhanden, dass ihre Verzuckerung unmittelbar grosse Mengen reiner Mannose liefert, so z. B. ergeben die Mannane des Johannisbrotes 40 bis 50 Proc. krystallisirten Zuckers (BOURQUELOT und HÉRISSEY, C. r. 129, 228, 391, 614), die von Trifolium repens und Foenum graecum über 50 Proc. (HÉRISSEY, C. r. 130, 1719 und 130, 731), die der Palme Phoenix canariensis 60 Proc. (BOURQUELOT und HÉRISSEY, C. r. 133, 302), die des Bohnenbaumes, Gleditschia triacanthos, 70 Proc. (GORET, C. r. 131, 60). Geringere Mengen Mannose erhält man aus den Mannanen der Luzerne und des Strychnos potatorum; das Erstere ist eine weisse, mit Wasser langsam aufquellende, Rechtsdrehung ($\alpha_D = +84,26$) zeigende Masse, und gleicht jenem aus Trifolium

repens, das sich aber leichter in Wasser löst, und in schwach alkalihaltiger Lösung $\alpha_D = +81,1^0$ zeigt (HÉRISSEY, C. r. 130, 731 und 1719); das Letztere, mit heissem zweiprocentigem Alkali extrahirt, mittelst FEHLING'scher Lösung gefällt, aus der Kupferverbindung durch Säure in Freiheit gesetzt, und mit Alkohol niedergeschlagen, bildet eine weisse amorphe Masse der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$, ist in kaltem Wasser etwas, in heissem und in verdünntem Alkali leicht löslich, zeigt $\alpha_D^{15} = +74^0$, und liefert ein amorphes Dibenzoat, das sich in Alkohol, Essigester, und Benzol löst, und Rechtsdrehung (etwa $\alpha_D = +23^0$) besitzt (BAKER und POPE, C. 1900, 848).

2. Die Glyko-Mannane. Ein solches kommt im Samen des Mäusedornes, Ruscus aculeatus, vor (DUBAT, C. r. 133, 942).

3. Die Frukto-Mannane. Aus der Nuss von Phytelephas macrocarpa, dem sogenannten vegetabilischen Elfenbein, zieht kaltes verdünntes Alkali ein Mannan, $C_6H_{10}O_5$, aus, eine amorphe weisse Masse, die sich leicht in heissem Wasser löst, von heissem Alkali aber zersetzt wird, $\alpha_D = -44,1$ zeigt, und ein dem oben erwähnten sehr ähnliches Dibenzoat vom Drehungsvermögen $\alpha_D = -74^0$ giebt (BAKER und POPE, Pr. S. 16, 72).

Die Hydrolyse aller dieser Mannane erfolgt unter dem Einflusse verdünnter Säuren relativ leicht, wenn auch natürlich mit wechselnder Geschwindigkeit, so z. B. liefert das Mannan der Steinnuss nach einstündigem Kochen mit Schwefelsäure von $1^1/_4$ Proc., oder nach dreistündigem Digeriren mit Salzsäure von 2 bis 3 Proc. schon 20 Proc. Mannose vom Gewichte der Späne, und beim Kochen unter Druck sogar 40 Proc. und mehr (FORMENTI, C. 1902b, 536). Ebenso leicht wie durch Säuren wird die Hydrolyse auch durch Enzyme bewirkt, die fast alle Mannane stets begleiten, und u. a. nachgewiesen sind: in zahlreichen Schimmelpilzen und Bacterien, in letzteren namentlich bei Symbiose mit an sich unwirksamen „wilden Hefen“ (SAWAMURA, C. 1902b, 1328), in den Datteln (GRÜSS, Bot. 12, 60; BOURQUELOT, Chz. 25, 687), in den Samen von Indigo, Bocksdorn, Luzerne, Klee, und verschiedenen Leguminosen (BOURQUELOT und HÉRISSEY, C. r. 130, 1719; 131, 113 und 903), in den Wurzelknollen und Stengeln vieler Orchideen (HÉRISSEY, C. r. 134, 721), im Wurzelsafte von Conophallus Konjaku (KINOSHITA, C. 96, 45), und im Johannisbrote (EFFRONT, a. a. O.; HÉRISSEY, C. r. 129, 614). Das Enzym des letzteren, Carubinase oder Seminase genannt, hydrolysirt nach EFFRONT am besten in schwach saurer Lösung, und

seine Wirkung wird nach HÉRISSEY (C. r. 133, 49) durch Fluornatrium gefördert, durch Kalium- und Ammonium-Salze aber geschädigt; es hat sein Optimum bei 45 bis 50°, wird bei 75 bis 80° getödtet, und vermag fast alle die verschiedenen Mannane mehr oder minder energisch zu hydrolysiren. Andere Enzyme, wie Diastase, Emulsin, Invertin u. s. f., sind hierzu gänzlich unbrauchbar (KINOSHITA, a. a. O.).

Verschieden von dieser Gattung mehr oder minder leicht hydrolysirbarer Mannane ist eine andere, deren Glieder ebenfalls Bestandtheile vieler Reservecellulosen bilden, z. B. jener der Steinnüsse, Cocos- und Sesamkuchen, Kaffeebohnen, u. s. f., und in den meisten Fällen als Mannoso-Cellulosen anzusprechen sind; diese verhalten sich gegen verdünnte Säuren ausserordentlich resistent, zwar nicht ganz so sehr wie die gewöhnliche oder Glykoso-Cellulose, aber doch weit mehr als z. B. das Araban (SCHULZE, B. 24, 2277; H. 16, 387). Besonders genau sind in dieser Hinsicht die Kaffeebohnen untersucht (SCHULZE, Chz. 17, 1263 und H. 19, 38; EWELL, Am. 14, 473). Zieht man entfettete Kaffeebohnen mit heissem Alkohol von 90 Proc. aus, filtrirt von der, Rohrzucker und ein lösliches dextrinartiges Kohlenhydrat enthaltenden Flüssigkeit ab, behandelt das fein zerriebene Mehl mit kaltem, verdünntem Ammoniak, und kocht den Rückstand, der auch 6 bis 7 Proc. Pentosane enthält, mit Schwefelsäure von $1^1/_4$ Proc., so geht Galaktose in Lösung, und es verbleibt ein weiterer Rückstand, den man erst mit Salzsäure und Kaliumchlorat nach HOFFMEISTER (L. J. 17, 239), dann mit reinem verdünntem Ammoniak auszieht, und schliesslich nach Vorschrift FLECHSIG's (H. 7, 523) mit Schwefelsäure von 75 Proc. verzuckert, wobei man, neben etwas Glykose, viel Mannose erhält. Im Wasser-unlöslichen Theile der Kaffeebohnen sind also Pentosane, Galaktan, und Mannan vorhanden; dieses Mannan ist durch stark verdünnte heisse Mineralsäuren, durch Salpeterschwefelsäure, durch Salzsäure und Kaliumchlorat, sowie durch Kali bei 180°, nur sehr schwierig oder gar nicht angreifbar, löst sich aber in concentrirter Salzsäure-haltiger Chlorzinklösung, in salzsaurer Kaliumpermanganat-Lösung (ZEISEL und STRITAR, B. 35, 1565), sowie in Kupferoxydammoniak, und erweist sich dadurch als der Mannoso-Cellulose zugehörig. Diese lässt sich, nach GILSON (C. 93 b, 530; Chz. 17, 1264), von der Glykoso-Cellulose trennen, indem man in Kupferoxydammoniak löst, eine ganz bestimmte Zeit lang Kohlensäure einleitet, wodurch die Glykoso-Cellulose gefällt wird,

die Lösung eindunstet, und den Rückstand mit verdünnter Salzsäure behandelt; die Mannoso-Cellulose, die GILSON auch als Paramannan bezeichnet, bleibt dann in Gestalt von Sphärokrystallen oder kleinen Kügelchen rein zurück, und ist daran kenntlich, dass sie sich mit Chlorzinkjod nicht (wie Cellulose) blau färbt. Sie ist unlöslich in Wasser und Alkali, leicht löslich in Kupferoxydammoniak, sowie in kalter concentrirter Schwefelsäure, und soll der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ entsprechen. Nach SCHULZE (H. 19, 38) ist es aber nicht ausgeschlossen, dass Paramannan nicht mit Mannoso-Cellulose identisch, sondern eines ihrer Hydrate ist.

Mannoso-Cellulose, die bei der Verzuckerung mit concentrirter Schwefelsäure nach FLECHSIG's Vorschrift (H. 7, 523) ausschliesslich Mannose ergiebt, ist nach BOURQUELOT und HÉRISSEY auch im Samen des Johannisbrotes enthalten (C. r. 129, 228 und 391), nach CHAMPENOIS (J. ph. VI, 14, 228) in den Früchten des Wasserfenchels, und nach STOKLASA anscheinend auch im verholzten Gewebe zweijähriger Zuckerrüben (Z. B. 23, 294). Mannoso-Cellulosen gepaarter Natur, bei deren Hydrolyse neben Mannose auch noch andere Zuckerarten, besonders d-Glykose oder Galaktose entstehen, führen die Holzgewebe vieler Coniferen und Cycadeen, nicht aber Gnetaceen (BERTRAND, C. r. 129, 1025), die Samen von Phoenix canariensis (BOURQUELOT und HÉRISSEY, C. r. 133, 302), und einige Moose und Farnkräuter, z. B. die der Gattungen Aspidium und Asplenium (SCHULZE, Chz. 19, 1466; WINTERSTEIN, H. 21, 152). Der oben erwähnte Bestandtheil der Hefencellulose, dessen Verzuckerung gleichfalls Mannose und d-Glykose liefert, ist leichter hydrolysirbar wie diese Mannoso-Cellulosen, aber schwerer wie die übrigen Mannane.

Viele Mannane, namentlich die gegen Säuren widerstandsfähigeren, werden nicht durch einzelne Enzyme vollständig hydrolysirt, wohl aber durch ein Gemenge mehrerer, da nur ganz bestimmte Enzyme die erste Periode der Hydrolyse ebenso energisch wie Säuren einzuleiten vermögen; solche fehlen z. B. im Samen der Luzerne, sind aber vorhanden in dem der Palmen und der Elfenbeinnuss (BOURQUELOT und HÉRISSEY, C. r. 136, 1143 und 1404).

Die von NASTUKOFF (B. 34, 721) vermuthete Entstehung von Mannose bei andauernder Einwirkung heisser fünfprocentiger Schwefelsäure auf einige Arten Oxycellulose, hat sich nach späteren Versuchen dieses Autors (B. 34, 3589), sowie nach SKRAUP und KÖNIG (B. 34, 1115) nicht bestätigt.

Darstellung. Die Gewinnung von Mannose durch Oxydation des Mannits nach den älteren Vorschriften ist ihrer Umständlichkeit, der geringen Ausbeute, und der schwierigen Reinigung des Zuckers halber, nur mehr von wissenschaftlichem und geschichtlichem Interesse; es sei daher bloss erwähnt, dass aus dem neutralisirten Reactionsgemische durch Phenylhydrazin in der Kälte das Mannosehydrazon abgeschieden wird, aus dem man, auf dem weiter unten anzugebenden Wege, die Mannose zu regeneriren vermag (Fischer und Hirschberger, B. 21, 1805; 22, 365). Weitaus bessere Ausbeuten liefert die neuere Oxydations-Methode von Fenton und Jackson (S. 75, 1; C. 99, 249) mittelst Hydroperoxyd und Eisenoxydulsalz, die daher unter Umständen von gutem Nutzen sein kann.

Die billigsten und geeignetsten Rohmaterialien zur Darstellung der Mannose bleiben aber jedenfalls die dem Pflanzenreiche entstammenden, besonders die Steinnuss-, Johannisbrot-, Bohnenbaum-, und Phoenix-Samen. Nach Fischer und Hirschberger (B. 22, 3218) kocht man einen Theil gesiebter Steinnuss-Abfälle mit zwei Theilen Salzsäure von 6 Proc. etwa sechs Stunden im Wasserbade, colirt heiss, presst den Rückstand ab und laugt ihn nochmals aus, neutralisirt die mit Knochenkohle entfärbte Lösung mittelst Natronlauge, versetzt in der Kälte mit überschüssigem, essigsaurem Phenylhydrazin, filtrirt das ausfallende Hydrazon ab, wäscht es mit Wasser, presst es ab, laugt es (falls nöthig) mit heissem Aceton aus, und krystallisirt es aus heissem Wasser um; man erhält so etwa 37 Proc. gereinigtes Hydrazon, dessen Zerlegung entweder nach dem älteren Verfahren Fischer's mittelst Salzsäure erfolgen kann, oder besser nach den schon mehrfach erwähnten neueren Methoden von Herzfeld und Ruff, durch Kochen mit Benzaldehyd oder Formaldehyd. — Statt die im salzsauren Extracte der Steinnussabfälle gelöste Mannose in das Hydrazon überzuführen und dieses nachträglich wieder zu zerlegen, könnte man sie auch mittelst Brom und Silberoxyd direct zu d-Mannonsäure oxydiren, und das krystallisirte Hydrazid, das diese beim Kochen mit essigsaurem Phenylhydrazin liefert, durch Barytwasser spalten; beim Concentriren des gereinigten Filtrates krystallisirt dann unmittelbar das Lakton der d-Mannonsäure, das sich in saurer Lösung mittelst Natriumamalgam fast quantitativ zu d-Mannose reduciren lässt (Fischer und Hirschberger, B. 22, 2204 und 3218). Wegen seiner Umständlichkeit ist jedoch dieses Verfahren nicht empfehlenswerth.

Sehr hohe Ausbeute (60 Proc. und mehr) an Mannose ergiebt nach Bourquelot und Hérissey (C. r. 133, 302) die Verzuckerung des Samens von Phoenix canariensis; man lässt 100 g des gepulverten Samens mit 150 g Schwefelsäure von 75 Proc. 12 bis 15 Stunden stehen, verdünnt dann mit Wasser auf zwei Liter, und erhitzt $1^1/_2$ Stunden im Druckgefässe auf 110°. Noch reinere Reactionsmassen liefert bei annähernd gleicher Ausbeute die Hydrolyse der Johannisbrot- oder Bohnenbaum-Samen durch Enzyme (Hérissey, C. r. 133, 49); zu diesem Zwecke digerirt man 500 g feingemahlene Samen, unter Zusatz von 60 g Fluornatrium, mit vier Litern Wasser bei 33 bis 35°, und kann dann die durch die Seminase in grossen Mengen in Lösung gebrachte Mannose sofort als sehr reines Hydrazon abscheiden.

Formel. Die Mannose, die sich ihrem ganzen Verhalten nach als der wahre Aldehyd des Mannits erweist (s. weiter unten), hat die Formel $C_6H_{12}O_6$ und die Constitution $CH_2OH.(CHOH)_3.(\overset{*}{C}HOH).COH$. Sie ist also stereoisomer mit dem Traubenzucker, und zwar bezüglich des mit $\overset{*}{C}$ bezeichneten Kohlenstoffatomes obiger Formel, und die Derivate beider Zuckerarten sind daher insoweit identisch, als in ihnen die Asymmetrie dieses Kohlenstoffatomes aufgehoben erscheint; dies trifft z. B. für die Osazone $CH_2OH.(CHOH)_3.C(N_2H.C_6H_5).CH(N_2H.C_6H_5)$ zu (Fischer und Hirschberger, B. 22, 365 und 23, 799; Z. 40, 731). Die Configuration der Mannose wird nach Fischer (B. 24, 2683) durch folgendes Bild wiedergegeben:

```
      COH
       |
  HO—C—H
       |
  HO—C—H
       |
   H—C—OH
       |
   H—C—OH
       |
      CH₂OH.
```

Synthese. Auf synthetischem Wege ist die Mannose von Fischer gewonnen worden (B. 23, 376; Z. 40, 707); an dieser Stelle sei hierüber nur bemerkt, dass die i-Fruktose, die bei der Condensation des Formaldehydes und Glycerinaldehydes entsteht, durch Reduction i-Mannit giebt, dessen Oxydation zur i-Mannonsäure führt; auf verschiedene Weise lässt sich diese in ihre Com-

ponenten, die d- und l-Mannonsäure, zerlegen, deren Laktone bei der Reduction die entsprechenden Zuckerarten ergeben, also die erstere d-Mannose, die letztere l-Mannose.

2. Eigenschaften und Derivate.

Die durch wiederholtes Auflösen in absolutem Alkohol und Fällen mit Aether gereinigte d-Mannose erhielten FISCHER und HIRSCHBERGER (B. 21, 1805; 22, 365) nur in Gestalt weisser Flocken, die keine krystallinische Structur erkennen liessen, und bei vorsichtigem Trocknen im Vacuum eine weisse, harte, zerreibliche, hygroskopische, an feuchter Luft sehr zerfliessliche Masse von rein süssem Geschmacke ergaben. Krystallisirte Mannose gewannen erst, und zwar gleichzeitig, jedoch unabhängig von einander, HERZFELD und ROSE (Bl. Ass. 14, 376) bei der Spaltung des Mannose-Hydrazones mit Benzaldehyd, und VAN EKENSTEIN (R. 15, 222; Z. 46, 870) bei der Reinigung des amorphen Zuckers durch absoluten Methylalkohol und Aether. Aus einem Gemenge gleicher Theile dieser Lösungsmittel scheiden sich allmählich Krystalle ab, mittelst derer es dann leicht gelingt, auch alkoholische und wässerige Lösungen zur Krystallisation zu bringen; auch aus Wasser erhält man stets das Anhydrid $C_6H_{12}O_6$, zum mindesten konnte ein Hydrat, für dessen Bestehen verschiedene Anzeichen sprechen, bisher nicht isolirt werden. Nimmt man die Spaltung des Mannose-Hydrazones statt mit Benzaldehyd mit Formaldehyd vor, so krystallisirt nach NEUBERG und MAYER (H. 37, 547) der Zucker stets sogleich in grösster Reinheit und frei von jeder Spur von Zersetzungsproducten. Das Anhydrid bildet kleine, ringsum gleichmässig entwickelte Krystalle des rhombischen Systemes vom Axenverhältnisse $a:b:c = 0{,}319:1:0{,}826$, und vom Smp. 132°; sie schmecken, wenn völlig rein, angenehm süss ohne irgend welchen Beigeschmack, und lösen sich leicht in Wasser und Weingeist, wenig in heissem absolutem Alkohol, und gar nicht in Aether. Die bei 17,5° gesättigten Lösungen in Wasser und in Alkohol von 80, 90 und 100 Proc. enthalten nach VAN EKENSTEIN (a. a. O.) in je 100 ccm 24,8, 10,8, 4,2, und 0,4 g Mannose.

Die wässerige Lösung zeigt nach VAN EKENSTEIN starke Multirotation, denn drei Minuten nach dem Auflösen ist Linksdrehung vorhanden, für $c = 2$ $\alpha_D = -13{,}6°$, während die nach sechs Stunden constante Rotation $\alpha_D = +14{,}25°$ beträgt, so dass also

eine völlige Umkehrung der Drehungsrichtung stattfindet. Für weniger reine Präparate verschiedenen Ursprunges fanden FISCHER und HIRSCHBERGER (a. a. O.; B. 22, 3218 und 23, 2239) α_D^{20} $= + 12,89^0$ bis $+ 13,02^0$, $\alpha_D = + 12,96^0$, und $\alpha_D = + 14,36^0$, TOLLENS und JACKSON (Z. 41, 896) $\alpha_D^{10} = + 13,5^0$.

Beim mehrstündigen Erwärmen der fünfprocentigen wässerigen Lösung auf 140° liefert die Mannose viel Humusstoffe und etwas Furol; beim Erhitzen concentrirter Syrupe entstehen Caramelstoffe, die auch beim Schmelzen des trockenen Zuckers auftreten.

Durch Natriumamalgam wird d-Mannose nach FISCHER fast glatt zu d-Mannit reducirt.

Die Oxydation der d-Mannose mittelst Hydroperoxyd und Ferrosalz ergiebt d-Mannoson, das mit Phenylhydrazin schon bei gewöhnlicher Temperatur d-Glykosazon liefert (MORRELL und CROFTS, P. S. 18, 55), die mittelst Bromwasser, oder Salpetersäure, führt zur d-Mannonsäure, $C_6H_{12}O_7$ (FISCHER und HIRSCHBERGER, B. 22, 365, 2204, 3218), die einbasisch, und daher nicht identisch mit der sogenannten Mannitsäure von GORUP-BESANEZ (A. 118, 257) ist. Die freie Säure bildet einen farblosen Syrup, und ist sehr unbeständig, so dass man langsam schon bei 0°, rascher beim Concentriren, und fast sofort beim Kochen der Lösung ihr schön krystallisirendes Lakton, $C_6H_{10}O_6$, erhält; kocht man dessen wässerige Lösung mit den Carbonaten der Erdalkalien, so entstehen Salze der d-Mannonsäure: $(C_6H_{11}O_7)_2 . Ca + 2 H_2O$ bildet mikroskopische Prismen, verliert das Krystallwasser noch nicht bei 108°, und löst sich leicht in heissem Wasser, nicht in Alkohol; $(C_6H_{11}O_7)_2 . Sr + 3 H_2O$ krystallisirt in kleinen, glänzenden, in Weingeist löslichen Prismen; $(C_6H_{11}O_7)_2 . Ba$ ist amorph. Ein Morphinsalz der d-Mannonsäure krystallisirt aus der concentrirten wässerigen Lösung; das Strychninsalz ist in heissem, absolutem Alkohol löslich, das Brucinsalz fast unlöslich (FISCHER, B. 23, 376 und Z. 40, 707; B. 23, 394 und 799; Z. 40, 731). Erhitzt man d-Mannonsäure, bezw. die Lösung ihres Laktones, mit Phenylhydrazin, so scheidet sich ihr Hydrazid, $C_{12}H_{18}N_2O_6$, aus; es bildet kleine, farblose, glänzende, schief abgestutzte Prismen, die rasch erhitzt bei 214 bis 216° schmelzen, und sich leicht in heissem Wasser, schwer in kaltem Wasser und Alkohol lösen. Lässt man das Hydrazid 30 Minuten mit 30 Theilen einer zehnprocentigen Barythydratlösung sieden, entfernt nach dem Erkalten der Flüssigkeit durch sieben- bis achtmaliges Ausziehen

mit Aether das Phenylhydrazin, kocht auf, fällt genau mit Schwefelsäure, und concentrirt das durch Knochenkohle entfärbte Filtrat, so krystallisirt das Lakton der d-Mannonsäure; auf diese Weise kann man letzteres, wie bereits erwähnt, direct aus der bei Hydrolyse der Steinnussabfälle gewonnenen Flüssigkeit darstellen.

Das durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigte Lakton, $C_6H_{10}O_6$, bildet Sterne langer, glänzender Nadeln vom Smp. 149 bis 153°, reagirt neutral, ist in Wasser sehr leicht, in heissem Alkohol wenig löslich, wird von siedendem Wasser nicht verändert, wirkt nicht reducirend, und zeigt Rechtsdrehung $\alpha_D^{20} = +53{,}81^\circ$ für $p = 10$. Die Verbrennungswärme fand Fogh (C. r. 114, 920) bei constantem Volum 3477,8 cal. für 1 g und 619,0 Cal. für 1 g-Mol., bei constantem Druck 618,7 Cal. für 1 g-Mol., die Bildungswärme 290,3 Cal. Erwärmt man das Lakton (oder auch die d-Mannonsäure selbst) mit Chinolin oder Pyridin 40 Minuten auf 140°, so geht es zu etwa 15 Proc. in die stereoisomere d-Glykonsäure über; ebenso liefert aber diese, oder ihr Lakton, auch bis 38 Proc. krystallisirtes d-Mannonsäure-Lakton; durch Kochen des letzteren mit überschüssigem Brucin in wässeriger Lösung entsteht ebenfalls schon etwas d-Glykonsäure (Fischer, B. 23, 394 und 799; Z. 40, 731).

Ein Monomethylen-Mannonsäurelakton, $C_6H_8(CH_2)O_6$, stellte Tollens in der schon mehrfach erwähnten Weise dar (B. 32, 2846; A. 310, 171); aus Aceton scheidet es sich in weissen Krystallen vom Smp. 206° aus, zeigt $\alpha_D = +91^\circ$ (Tollens und Weber, Z. 49, 954) und verhält sich als wahres Lakton, bildet daher keine Salze. — Eine Formal-Verbindung des Laktones erwähnen Lobry de Bruyn und van Ekenstein (R. 20, 341).

Durch Reduction des d-Mannonsäure-Laktones mit Natriumamalgam erhält man sehr rasch, und in ziemlich glatter Weise (zu etwa 50 Proc.) zunächst d-Mannose, sodann d-Mannit; von letzterem entstehen schon innerhalb einer Stunde bis 40 Proc. und mehr (Fischer, B. 22, 204 und 23, 218). Die Oxydation des Laktones mit Salpetersäure, gemäss der Vorschrift von Kiliani (B. 20, 341), führt zur d-Mannozuckersäure, $C_6H_{10}O_8$, einer Isomeren der d-Zuckersäure aus Traubenzucker (Fischer und Hirschberger, B. 22, 3218); sie entsteht auch bei der Oxydation des Mannits mit Salpetersäure (Easterfield, Chz. 15, 525), und ebenso bei der Oxydation der Hefe (bezw. des in dieser enthaltenen Mannans), auf welch' letzterem Wege ihr Calciumsalz

durch Kochen des neutralisirten und filtrirten Oxydationsgemisches mit Calciumcarbonat, und Fällen mit Alkohol leicht direct dargestellt werden kann. Ebenso lässt sich die Säure auch durch Oxydation von d-Mannose selbst erhalten, und diese kann man in Form der durch Hydrolyse der Steinnussspäne gewonnenen, mit Bleicarbonat neutralisirten, und zum Syrupe verdampften wässerigen Lösung zur Anwendung bringen. Die freie d-Mannozuckersäure ist unbeständig, färbt sich mit Alkalien gelb, wirkt reducirend, und geht beim Verdunsten ihrer Lösung, unter Abspaltung von zwei Molecülen Wasser, sofort in das krystallisirte Doppel-Lakton, $C_6H_6O_6$, über; ihre Salze entstehen beim Kochen einer Lösung des letzteren in viel Wasser (100 Theilen) mit den Carbonaten der Alkalien oder Erdalkalien; ein saures, in Wasser schwer lösliches Kaliumsalz, wie es für die d-Zuckersäure so charakteristisch ist, giebt jedoch die d-Mannozuckersäure nicht. Das Natriumsalz zeigt für $c = 0{,}85$ $\alpha_D = +1^0$ (VAN EKENSTEIN und JORISSEN, J. Ph. 21, 383). Die Verbindungen $C_6H_8CaO_8$, $C_6H_8SrO_8$, und $C_6H_8BaO_8$ sind krystallinische, in heissem Wasser schwer, in Alkohol gar nicht lösliche Pulver; $C_6H_8CdO_8$ fällt beim Kochen des Natriumsalzes mit Cadmiumacetat und Essigsäure in farblosen mikroskopischen Tafeln aus, die in heissem Wasser fast unlöslich sind. Ammoniak führt das Doppellakton sofort in das Diamid, $C_6H_{12}N_2O_6$, über, dessen farblose, rhomboëdrische Krystalle bei 180° sintern, und bei 189° unter Zersetzung schmelzen. Das Monohydrazid der d-Mannozuckersäure, $C_{12}H_{14}N_2O_6$, scheidet sich aus einer Lösung von 1 g Doppellakton, 1 g Phenylhydrazin, und 1 g Essigsäure von 80 Proc. in 5 ccm Wasser, schon in der Kälte aus; es bildet farblose Nadeln, die bei 185° sintern, bei 190° unter Zersetzung schmelzen, löst sich schwer in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in heissem Wasser, und wird durch Alkalien rasch zersetzt. Erhitzt man diese Verbindung, oder auch das Doppellakton selbst, im Wasserbade mit Phenylhydrazin, so scheiden sich glänzende, gelbe Blättchen des Doppelhydrazides, $C_{18}H_{22}O_6N_4$, aus, die bei 212° unter Zersetzung schmelzen, und in heissem Wasser fast unlöslich sind (FISCHER, B. 24, 539).

Das Doppellakton, das beim Zerlegen des Calciumsalzes mit Oxalsäure und Concentriren der mit etwas Alkohol versetzten Lösung, sowie auch direct bei der Oxydation von Mannose entsteht, krystallisirt in farblosen, langen Nadeln der Formel $C_6H_6O_6 + 2H_2O$ (EASTERFIELD, a. a. O.), die das Wasser beim Trocknen über Schwefelsäure leicht abgeben; es sintert bei 170°, schmilzt

unter Zersetzung bei 180 bis 190°, zeigt für $p = 3{,}932$ $\alpha_D^{20} = +201{,}8°$, nach VAN EKENSTEIN und JORISSEN (a. a. O.) für $c = 1$ $\alpha_D = +204{,}8°$, löst sich wenig in kaltem Wasser, leicht in heissem, sowie in heissem Alkohol, reagirt in wässeriger Lösung anfangs neutral, nach zwölf Stunden aber stark sauer, und reducirt kräftig heisse FEHLING'sche Lösung (FISCHER, B. 24, 539). Beim Kochen mit Salzsäure oder Bromwasserstoff erhält man viel Dehydroschleimsäure (FISCHER, B. 24, 2140), bei der Reduction mit Natriumamalgam leicht und glatt d-Mannonsäure-Lakton, und zwar nur dieses, und weiterhin d-Mannit (FISCHER, B. 24, 1845).

Beim Kochen mit 20procentiger Salzsäure im Wasserbade erweist sich d-Mannose ebenso widerstandsfähig wie Traubenzucker, und liefert nach längerer Zeit viel Humusstoffe und Lävulinsäure.

In Berührung mit heissen Alkalien färbt sich Mannose gelb bis braun, auch reducirt sie alkalische Kupferlösung, jedoch langsamer wie d-Glykose; beim Kochen mit viel Aetzkalk entstehen beträchtliche Mengen Glyko-Saccharinsäure, identisch mit der aus Glykose (LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN, R. 14, 213).

Durch kleine Mengen Alkalien wird d-Mannose in gleicher Art, jedoch schwieriger als die d-Glykose und d-Fruktose verändert, und unter theilweiser, durch die Umkehrbarkeit der Reaction begrenzter Umlagerung entstehen die beiden letztgenannten Zuckerarten (LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN, R. 14, 156 und 203; R. 16, 278; Z. 45, 949 und 1090; B. 28, 3078); aus Versuchen mit 20procentigen Lösungen, bei denen auf 100 g Mannose bei 18 bis 100° je 5 bis 30 g Aetzkalk oder 50 bis 105 ccm n-Natron vier Stunden bis sechs Tage einwirkten, ergab sich, dass z. B. nach fünf bezw. zehn Minuten langem Kochen mit 2,5 bezw. 5 Proc. Aetzkali, noch 84 bezw. 75 Proc. des Zuckers vorhanden sind, und aus 48 Proc. Mannose + 12 Proc. d-Glykose + 24 Proc. d-Fruktose und anderen Ketosen, bezw. aus 25 Proc. Mannose + 23 Proc. d-Glykose + 27 Proc. d-Fruktose und anderen Ketosen bestehen; die Drehung sinkt hierbei auf $-7° 25'$, bezw. $-3° 2'$, und nähert sich in anderen Fällen fast dem Nullpunkte.

Aehnlich wie die Alkalien wirken nach PRINSEN-GEERLIGS (Chz. 21, R. 150) auch die Neutralsalze, und zwar proportional ihrer Dissociation; ob indessen der Mannose-Gehalt der Colonialmelassen auch dem Einflusse der Neutralsalze zuzuschreiben ist,

und nicht allein jenem des Scheidekalkes, bezeichnet LOBRY DE BRUYN als zweifelhaft (R. 16, 261).

Bleihydroxyd veranlasst ebenfalls Umlagerung, jedoch in anderer Weise wie das Alkali. Erwärmt man z. B. 20procentige Mannoselösung mit 5 Proc. Aetzkali drei Stunden auf 70°, bezw. mit 10 Proc. Bleihydroxyd eine Stunde auf 100°, so verschwinden etwa 15 Proc. des Reductionsvermögens, die Drehung fällt auf —4° bezw. +2,7°, und es sind grosse Mengen Ketosen vorhanden, in letzterem Falle neben wenig d-Fruktose hauptsächlich Glutose (s. diese); beim Kochen der Lösungen mit Salzsäure werden 46 bezw. 60 Proc. von diesen zerstört, und die Rotation beträgt dann wieder +26° bezw. +11° (LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN, R. 15, 92 und 16, 262; Z. 46, 669 und 47, 1026).

Wie die theilweise Umlagerung von d-Mannose in d-Glykose beim Durchgange durch den Thierkörper vor sich geht (NEUBERG und MAYER, H. 37, 530), ist bisher unbekannt.

3. Gährung.

Mannose vergährt mit Hefe, insbesondere mit den von FISCHER und THIERFELDER (B. 27, 2031) geprüften Arten 1 bis 7 und 9 bis 12, nach KOZAI (Chz. 24, R. 194) mit Sake-Hefe, und nach CREMER (Biol. 29, 484) auch mit Saccharomyces apiculatus, leicht und regelmässig, obwohl etwas langsamer wie Traubenzucker, liefert aber dieselben Mengen Alkohol und Kohlensäure wie dieser. Von den Amylomyces-Arten α, β, γ und μ, sowie von Monilia sitophila wird sie ebenfalls vergohren, doch ist über die Mengenverhältnisse nichts Näheres bekannt (SITNIKOFF und ROMMEL, Bl. Ass. 18, 1049; WENT, C. 1901 b, 650). Alkohol entsteht aus Mannose auch bei der Vergährung durch den sog. Mannit-Bacillus von GAYON und DUBOURG (Chz. 25, R. 248).

Nach LINDNER (Wochenschrift f. Brauerei, 1900, 713) vergähren auch noch eine grosse Anzahl anderer Hefen, Schizosaccharomyceten, Torulaceen, Schimmelpilze, u. s. f., und namentlich fast sämmtliche Culturhefen (Bier- und Weinhefen) Mannose ebensogut wie Traubenzucker; keine Gährung bewirkten nur: Sacch. exiguus, S. Bailii, S. farinosus, S. membranaefaciens, eine Hefe aus Eibischsaft, einige Varietäten des S. apiculatus, Schizos. Pombe, und Monilia variabilis.

Durch die gewöhnlichen Milchsäure-Fermente wird die Mannose leicht in Gährung versetzt, desgleichen durch den l-Milch-

säure-Bacillus von TATE (S. 64, 1263). Die Arten des Bac. coli und Bac. typhosus erzeugen ebenfalls Milchsäure, die, je nach den gewählten Ernährungs- und Temperatur-Verhältnissen, optisch inactiv, rechts- oder linksdrehend sein kann (PROSKAUER, C. 97, 379; PÉRÉ, C. 98, 519).

4. Die Verbindungen der Mannose.

Mannose-Pentanitrat entsteht nach der Vorschrift von WILL und LENZE (B. 31, 68), bildet wasserklare, rhombische Nadeln vom Smp. 81 bis 82°, erleidet bei 50° binnen 24 Stunden schon 46 Proc. Gewichtsverlust, und zersetzt sich bei 124°; es zeigt in alkoholischer Lösung für $c = 5$ $\alpha_D^{20} = +93{,}3°$, und wirkt bei längerem Erhitzen mit FEHLING'scher Lösung schwach reducirend.

Acetochlor-Mannose. Durch Einwirkung von fünf Theilen Chloracetyl auf einen Theil Mannose entsteht aus dieser Zuckerart eine Verbindung, die jener des Traubenzuckers analog und sehr ähnlich ist; sie löst sich schwierig in Wasser, leicht in Aether, und zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in Salzsäure, Essigsäure und Mannose (FISCHER und HIRSCHBERGER, B. 22, 3218).

α-Methyl-Mannosid, $C_6H_{11}O_6.CH_3$, wurde von FISCHER (B. 27, 3479; 28, 1429), FISCHER und BEENSCH (B. 29, 2927), sowie LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN (R. 14, 209; 15, 223), in der nämlichen Weise dargestellt wie die analoge Glykose-Verbindung. Es bildet klare, gut ausgebildete, schwach doppeltbrechende Krystalle des rhombischen Systemes, die nach VAN EKENSTEIN hemiëdrisch-sphenoidisch und vom Axenverhältnisse $a:b:c = 0{,}9366:1:0{,}9249$, nach TIETZE (C. 98b, 1081) aber nicht hemiëdrisch und vom Axenverhältnisse $a:b:c = 0{,}927:1:0{,}937$ sind; sie schmelzen bei 190 bis 191°, und haben das specifische Gewicht 1,473. Nach VAN EKENSTEIN enthalten 100 ccm der bei 17° gesättigten Lösungen in Wasser, sowie in Alkohol von 80, 90 und 100 Proc. je 24,6, 7,8, 3,2 und 1,5 g; nach FISCHER lösen 100 g Wasser bei 15° 30,7 g des Mannosides. Die wässerige Lösung zeigt für $c = 1$ $\alpha_D^{20} = +82{,}5°$, und für $c = 8$ $\alpha_D^{20} = +79{,}2°$, die alkoholische für $c = 1$ $\alpha_D = +87{,}5°$; die Verbrennungswärme fanden FISCHER und LÖBEN (C. 1901, 895) für 1 g 4343 cal., für 1 Mol. bei constantem Volum bezw. Druck 842,6 bezw. 842,9 cal., und die Bildungswärme 300,3 cal. Beim Erwärmen

mit 20 Theilen fünfprocentiger Salzsäure wird das Mannosid binnen einer Stunde völlig hydrolysirt; Hefen-Glykase verändert es nicht, Emulsin nur wenig, und bloss bei langdauernder Einwirkung (FISCHER, B. 28, 1429). Ein Tetranitrat des Methyl-Mannosides gewannen WILL und LENZE (B. 31, 68) in feinen Nadeln vom Smp. 36°; es verliert bei 50° binnen zwölf Tagen 7 Proc. seines Gewichtes, und zeigt, in Alkohol gelöst, für $c = 2,5$ $\alpha_D^{20} = +77°$. Eine Monoformal-Verbindung beobachteten LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN (Amst. Akad. 1902, 152); sie krystallisirt in weissen Nadeln vom Smp. 127°, und besitzt die Drehung $\alpha_D = +10,5°$.

β-Methyl-Mannosid konnte bisher nicht gewonnen werden.

Aethyl-Mannosid erwähnt FISCHER (a. a. O.), giebt jedoch keine nähere Beschreibung.

Mannose-Methyl-Mercaptal bildet feine Nadeln, die bei 128° sintern, und bei 132 bis 134° schmelzen, und gleicht im Uebrigen der analogen Glykose-Verbindung (FISCHER, B. 27, 678; N. Z. 31, 67).

Mannose-Aethylen-Mercaptal, $C_6H_{10}O_5.S_2C_2H_4$, krystallisirt schon aus zehnprocentiger wässeriger Lösung in farblosen Nadeln vom Smp. 153°, ist leichter löslich wie die entsprechende d-Glykose-Verbindung, und zeigt für $c = 4,89$ $\alpha_D^{20} = +12,88°$ (LAWRENCE, B. 29, 548; N. Z. 36, 135).

Mannose-Monoformal oder Monoformal-Methylen-Mannosid gewannen LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN (R. 22, 159) als weisse, krystallisirte Masse vom Smp. 188°; sie ist leicht löslich in Wasser, und zeigt für $c = 2$ $\alpha_D = +53°$.

Ein Diformal wurde nur in der Form eines Oeles beobachtet.

Mannose-Formaldehyd. Ein der analogen Traubenzuckerverbindung ähnliches, stark rechtsdrehendes, beim wiederholten Eindampfen mit Wasser wieder zerfallendes Derivat beobachteten LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN (Amst. Akad. 1900, 373).

Mannose-Benzaldehyd gleicht völlig dem Vorstehenden.

Mannose-Phloroglucin erhält man nach COUNCLER (B. 28, 26) gemäss der Gleichung $3\,C_6H_{12}O_6 + 3\,C_6H_6O_3 = C_{36}H_{38}O_{19} + 8\,H_2O$ ganz ebenso wie die analoge Verbindung des Traubenzuckers; es ist ein hellgelbes, amorphes, ziemlich leicht in Weingeist, kaum in absolutem Alkohol lösliches Pulver, das sich bei 200° dunkel färbt, und bei 249° unter Braunfärbung zersetzt.

Mannosimin entsteht gemäss der Gleichung $2\,C_6H_{12}O_6 + NH_3 = 2\,H_2O + C_{12}H_{23}O_{10}N$, und scheidet sich bei längerem Stehen der mit etwas Alkohol versetzten Lösung von Mannose

in mit Ammoniak gesättigtem Methylalkohol anfangs amorph ab; allmählich wird der Niederschlag krystallinisch, und bringt man einen Theil der fertigen Krystalle in die restliche Lösung ein, so erstarrt diese im Exsiccator alsbald zu einem weissen, krystallinischen Pulver. Das Mannosimin zeigt Linksdrehung $\alpha_D =$ $-28{,}3{,}^0$ und wird durch verdünnte Säuren leicht zerlegt (Lobry de Bruyn und van Leent, R. 15, 81 und Z. 46, 674).

Mannosoxim. Mit Hydroxylamin verbindet sich die Mannose zu einem Oxime, $C_6H_{13}O_6N$, das in farblosen Nadeln krystallisirt, die allmählich erhitzt bei 176 bis 180°, rasch erhitzt bei 184° schmelzen. Es ist in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht löslich, in absolutem Alkohol fast unlöslich, und zeigt Rechtsdrehung, anfänglich etwa $\alpha_D^{20} = +6{,}2^0$, nach sechs Stunden $\alpha_D^{20} =$ $+3{,}1^0$ (Reiss, B. 22, 609; Fischer und Hirschberger, B. 22, 1155; Jacobi, B. 24, 699). Durch Einwirkung concentrirter Alkalien kann dieses Oxim in derselben Weise abgebaut werden, wie jenes des Traubenzuckers (Wohl, B. 24, 995).

Die Mannose-Ureïde gleichen äusserlich völlig denen der d-Glykose (Lobry de Bruyn und Schoorl, R. 19, 398). Das gewöhnliche Ureïd hat die Zusammensetzung $C_{13}H_{26}O_{12}N_2$ und scheint gemäss der Gleichung $2\,C_6H_{12}O_6 + CO(NH_2)_2 = H_2O +$ $C_{13}H_{26}O_{12}N_2$ zu entstehen; es krystallisirt nur allmählich in weissen Nadeln, die bei 188° unter Gasentwickelung schmelzen, zeigt α_D $= -45{,}8^0$, und reducirt kräftig Barfoed'sche Lösung (Schoorl, R. 22, 31).

Mannose-Thiosemicarbazon, $C_6H_{12}O_5 = (CSN_3H_3)$, entsteht nach Neuberg und Neimann (B. 35, 2055) ebenso wie die analoge Verbindung der d-Glykose; es krystallisirt in weissen Nadeln vom Smp. 187°, und giebt keine Verbindung mit Silbernitrat.

Mannose-Phenyl-Hydrazon, $C_{12}H_{18}N_2O_5$, scheidet sich aus mit Phenylhydrazin versetzten Mannoselösungen schon in der Kälte aus, und krystallisirt in farblosen, glänzenden, rhombischen Prismen oder Tafeln, die langsam erhitzt bei 186 bis 188° schmelzen (Reiss, a. a. O.; Tollens und Gans, B. 21, 2150 und Z. 38, 1148), rasch erhitzt bei 195 bis 200° (Fischer, B. 20, 821 und 22, 1805; Z. 34, 408). In kaltem Wasser ist es schwer, in heissem leichter löslich (in 80 bis 100 Theilen), und löst sich wenig in Alkohol, Aether, Aceton und Benzol, dagegen leicht in heissem Weingeist von 60 Proc.; in verdünnter Salzsäure gelöst zeigt es nach Fischer (B. 23, 385) Linksdrehung (0,1 g in 1 ccm kalter concen-

trirter Säure gelöst, und sofort mit 5 ccm Wasser verdünnt, im 100 mm-Rohre —1,2°); es reducirt kräftig heisse FEHLING'sche Lösung, und wird durch concentrirte Säuren schon in der Kälte gespalten; sehr leicht und glatt erfolgt die Zerlegung beim Kochen mit Formaldehyd oder Benzaldehyd, wobei man sogleich reine und sehr krystallisationsfähige Lösungen erhält (WILL, Z. 45, 794).

Mannose-p-Bromphenyl-Hydrazon, $C_{12}H_{17}BrN_2O_5$, bildet nach NAUMANN und KÖLLE (H. 29, 429) seidenglänzende Täfelchen vom Smp. 208 bis 210°, ist unlöslich in Chloroform, wenig löslich in heissem Wasser, Weingeist, absolutem Alkohol, Aether, Essigester und Benzol, und leicht löslich in heissem Eisessig.

Mannose-α-Methylphenyl-Hydrazon und dessen Analoga stellten LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN in bekannter Weise dar (R. 15, 226); es bildet weisse Krystalle vom Smp. 178°, löst sich wenig in Wasser und absolutem Alkohol, etwas in absolutem Methylalkohol (100 ccm bei 16° gesättigter Lösung enthalten 0,59 g), und zeigt in letzterem gelöst für $c = 0{,}5$ $\alpha_D = +8{,}6°$.

Mannose-α-Aethylphenyl-Hydrazon krystallisirt in gelben Nadeln vom Smp. 159°, löst sich wenig in Wasser, absolutem Alkohol (100 ccm der bei 16° gesättigten Lösung enthalten 0,2 g), und absolutem Methylalkohol, und zeigt in letzterem gelöst $\alpha_D = +14{,}6°$.

Mannose-α-Amylphenyl-Hydrazon erhält man in hellgelben Nadeln vom Smp. 134°; es löst sich schwer in Wasser, leichter in absolutem Alkohol (in 100 ccm 3,5 g), leicht in absolutem Methylalkohol, und zeigt in letzterer Lösung $\alpha_D = +9{,}2°$.

Mannose-α-Allylphenyl-Hydrazon schiesst in hellgelben Nadeln vom Smp. 142° an, löst sich schwer in Wasser und in absolutem Alkohol (in 100 ccm 0,7 g), leicht in absolutem Methylalkohol und in Eisessig, und zeigt in diesen Lösungen $\alpha_D = +25{,}7°$, bezw. $\alpha_D = +16{,}8°$.

Mannose-α-Benzylphenyl-Hydrazon krystallisirt in weissen Nadeln vom Smp. 165°, löst sich kaum in Wasser, wenig in absolutem Alkohol und Methylalkohol (in 100 ccm 0,2 bezw. 0,55 g), leicht in Eisessig, und zeigt in den beiden letztgenannten Lösungsmitteln $\alpha_D = +29{,}8°$, bezw. $\alpha_D = -10{,}6°$.

Mannose-Diphenyl-Hydrazon, $C_6H_{12}O_5 = N_2(C_6H_5)_2$, bildet schöne Krystalle vom Smp. 155°, die schwer löslich, und für Mannose sehr charakteristisch sind (STAHEL, A. 258, 242).

Mannose-β-Naphtyl-Hydrazon, $C_{16}H_{20}O_5N_2$, erhielt LOBRY DE BRUYN (a. a. O.) in braunen Krystallen vom Smp. 157°;

es löst sich kaum in Wasser und absolutem Alkohol (in 100 ccm 0,18, bezw. 0,25 g), leichter in absolutem Methylalkohol und Eisessig, und zeigt in ersterer Lösung $\alpha_D = +16,8^0$, in letzterer aber ist es optisch inactiv. HILGER (B. 36, 3198) gewann diese Verbindung bei kurzem Stehen der gemischten Lösungen von 2 g Mannose in wenig Wasser und 2 g des Hydrazines in warmem 96 procentigem Alkohol; sie bildet reine, weisse Warzen mikroskopischer Nadeln vom Smp. 186°, und löst sich etwas in kaltem Alkohol (100 ccm nehmen 0,052 g auf). Entgegen LOBRY DE BRUYN's Annahme entsteht sie auch in saurer Lösung.

Mannose-Benzhydrazon erwähnt HERZFELD (Z. 45, 116).

Mannose-Phenyl-Osazon, $C_{18}H_{22}N_4O_4$, entsteht bei mehrstündigem Kochen der Mannose oder ihres Hydrazones mit essigsaurem Phenylhydrazin, und ist mit dem d-Glykosazon identisch (FISCHER und HIRSCHBERGER, B. 21, 1805; 23, 385).

d-Mannose-Methylphenyl-Osazon lässt sich ebenso wenig wie die analogen Derivate anderer Aldosen erhalten (NEUBERG, B. 35, 961).

d-Mannose-Cyanhydrin. Wie die Arabinose, Glykose u.s.f., so verbindet sich auch die d-Mannose mit Blausäure (FISCHER und HIRSCHBERGER, B. 22, 365), doch entstehen hierbei, wie HARTMANN (A. 272, 190; N. Z. 29, 298) zeigte, nicht mehrere Isomere, sondern es bildet sich nur eine einheitliche Verbindung, die als Nitril der Mannosecarbonsäure oder d-Mannoheptonsäure anzusehen ist, bisher aber nicht in Substanz dargestellt werden konnte. Lässt man 50 g Mannose mit 250 ccm Wasser, 18 ccm absoluter Blausäure, und einigen Tropfen Ammoniak, drei bis vier Tage in einer Stöpselflasche unter öfterem Umschütteln stehen, so scheidet sich ein dicker gelber Brei ab; erwärmt man nun drei bis vier Stunden auf 50°, lässt das Filtrat sieden, bis alle Blausäure ausgetrieben ist, und kocht die verdünnte Lösung mit Barythydrat, bis kein Ammoniak mehr entweicht, so fällt das schwer lösliche Baryumsalz der d-Mannoheptonsäure aus. Man löst dieses in viel heissem Wasser, behandelt mit Kohlensäure, und concentrirt das mit Knochenkohle entfärbte Filtrat, aus dem nunmehr das Baryumsalz rein krystallisirt; durch Lösen in heissem Wasser, genaues Zerlegen mit Schwefelsäure, und Eindicken des Filtrates, erhält man einen farblosen, sauren Syrup, der rasch zu einem krystallinischen Gemische der Säure und ihres Laktones erstarrt. Statt von der freien Mannose kann man jedoch auch von der sauren, durch Hydrolyse von Steinnussspänen gewonnenen

Lösung ausgehen; man neutralisirt die Salzsäure mit Bleicarbonat, setzt, wenn nöthig, noch etwas Soda zu, concentrirt das gereinigte Filtrat zum Syrup, nimmt diesen mit heissem Alkohol auf, und verfährt dann weiter, wie oben angegeben (FISCHER und PASSMORE, B. 33, 2226).

Die freie d-Mannoheptonsäure, $C_7H_{14}O_8$ oder CH_2OH $.(CHOH)_5.COOH$, erhält man durch Umkrystallisiren aus Wasser laktonfrei, in kleinen, stark sauer schmeckenden, weissen Prismen, die bei 175° unter Gasentwickelung schmelzen; sie löst sich wenig in kaltem Wasser (in 25 Theilen bei 30° C.), etwas in absolutem Alkohol, ist schwach linksdrehend, und geht beim Schmelzen, beim mehrstündigen Erhitzen auf 130°, beim Stehen über Schwefelsäure, sowie beim Kochen und Abdampfen der wässerigen oder alkoholischen Lösung, zum Theile in ihr Lakton über. Ihre Salze entstehen beim längeren Kochen des in viel Wasser (40 Theilen) gelösten Laktones mit den Carbonaten der Alkalien und Erdalkalien: $C_7H_{13}NaO_8$ bildet lange Nadeln, die bei 220° unter Zersetzung schmelzen, $(C_7H_{13}O_8)_2.Ca$ Warzen feiner farbloser, in 30 Theilen heissen Wassers löslicher Nadeln, $(C_7H_{13}O_8)_2$ $.Sr$ undeutliche, in Wasser leichter lösliche Krystalle, $(C_7H_{12}O_8)$ $.Cd$ schöne Sterne weisser, in 100 Theilen siedenden Wassers löslicher Nadeln, $(C_7H_{13}O_8)_2.Ba$ weisse, in kaltem Wasser wenig, in heissem etwas lösliche, in Alkohol unlösliche Blättchen. Das Ammoniumsalz ist nicht isolirt; das Amid fällt als weisses Pulver vom Smp. 182° aus, und löst sich leicht in heissem Wasser, nicht in Alkohol. Das Strychnin- und Brucinsalz sind Verbindungen einheitlicher Natur, und zerfallen beim Kochen mit Alkohol. Ein Hydrazid der d-Mannoheptonsäure, $C_7H_{13}O_7.N_2H_2.C_6H_5$, scheidet sich bei einstündigem Kochen in farblosen kleinen Prismen ab, die bei 223° unter starker Gasentwickelung schmelzen und sehr wenig löslich sind (FISCHER und PASSMORE, B. 22, 2728).

Das Lakton der d-Mannoheptonsäure, $C_7H_{12}O_7$, krystallisirt in Büscheln glänzender, sehr feiner Nadeln vom Smp. 148°, und kann nur durch wiederholtes Umkrystallisiren, zuletzt aus absolutem Alkohol, frei von der Säure erhalten werden; es schmeckt süss, reagirt neutral, löst sich leicht in Wasser und heissem Alkohol, wenig in absolutem Alkohol, gar nicht in Aether, und zeigt Linksdrehung, für $c = 10$ $\alpha_D^{20} = -74{,}25°$. Die Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphorer giebt normale Heptylsäure, $C_7H_{14}O_2$, die gemässigte Reduction mit Natriumamalgam zunächst d-Mannoheptose, $C_7H_{14}O_7$ (s. diese), und weiterhin d-Mannoheptit (s. diesen),

der mit dem in der Natur vorkommenden Perseït identisch ist (FISCHER und HIRSCHBERGER, B. 22, 365; FISCHER, B. 23, 935 und Z. 40, 738; FISCHER und PASSMORE, B. 23, 2226).

Durch Oxydation des Laktones mit Salpetersäure nach KILIANI's Vorschrift gelangt man zu einer Pentoxy-Pimelinsäure, $COOH.(CHOH)_5.COOH$ (HARTMANN, a. a. O.). Ihr Calciumsalz ist roh ein braunes, in Wasser fast unlösliches, beim Kochen damit schmelzendes Pulver, rein hingegen bildet es weisse Krystalle der Formel $C_7H_{10}CaO_9 + 4H_2O$, die sich in heissem Wasser lösen, und ihr Krystallwasser bei 108° abgeben. Durch Zersetzung dieses Calciumsalzes mit Oxalsäure erhält man die freie Säure, als gelblichen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Syrup; sie ist linksdrehend, und zwar zeigen 0,5 g wasserhaltiges Calciumsalz, in 10 ccm kaltem Wasser und zwölf Tropfen concentrirter Salzsäure gelöst, im 200 mm-Rohre —0,66°, welche Rotation durch Aufkochen nicht verändert wird. Bei längerem Stehen und öfterem Kochen der alkoholischen Lösung der freien Säure entsteht deren Diäthylester, $C_5H_{10}O_5(COO.C_2H_5)_2$, in farblosen Nadeln vom Smp. 166°, die sich leicht in Wasser, nicht in Aether, wenig in kaltem, und etwas in heissem Alkohol lösen (in 20 Theilen). Ein Diphenylhydrazid, $C_5H_{10}O_5(CO.N_2H_2.C_6H_5)_2$, gewinnt man bei ein- bis zweistündigem Kochen; es krystallisirt in feinen, gelblichen, in Wasser und Alkohol wenig löslichen Blättchen, die rasch erhitzt bei 225° unter Gasentwickelung schmelzen.

Kalium-Mannosat wird aus der alkoholischen Lösung von Mannose und Kali durch absoluten Alkohol in weissen hygroskopischen Flocken gefällt (FISCHER und HIRSCHBERGER, B. 22, 365).

Blei-Mannosat. Durch Versetzen neutraler wässeriger Mannoselösungen mit Bleiessig erhielt REISS (B. 22, 609; Z. 39, 729) $C_6H_{12}O_6.PbO + H_2O$, als weissen Niederschlag, der in kaltem und heissem Wasser schwer löslich war, sich in überschüssigem Bleiessig auflöste, und beim Kochen mit Wasser Zersetzung erlitt. Eine andere Verbindung, die sich in kaltem Wasser schwer, in heissem aber leicht löste, beobachtete FISCHER (B. 22, 1155); sie schied sich, auf Bleiessigzusatz, allmählich aus verdünnter, sofort aus concentrirter Mannoselösung aus, und wurde durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure leicht, durch Kohlensäure langsamer zerlegt; in sehr verdünnter Lösung entsteht sie nach STORER nicht (C. 1902b, 1155). Durch Fällung mittelst

ammoniakalischen Bleiessigs erhält man ein unlösliches, vermuthlich basisches Bleisalz. — Ein Doppelsalz von Mannose und Chlorblei, das in absolutem Alkohol unlöslich ist, beobachteten FISCHER und HIRSCHBERGER (B. 22, 366).

5. Nachweis und Bestimmung der Mannose.

Besondere Reactionen auf Mannose sind bisher nicht bekannt, da die wesentlichen Eigenschaften dieses Zuckers fast sämmtlich mit jenen der d-Glykose übereinstimmen, sowohl im positiven wie im negativen Sinne; ebensowenig wie Traubenzucker vermag z. B. d-Mannose fuchsinschweflige Säure wieder zu röthen (FISCHER und HIRSCHBERGER, B. 22, 365).

Zur qualitativen Erkennung und Abscheidung der Mannose bedient man sich in der Regel der Eigenthümlichkeit ihres Hydrazones, schon in der Kälte schwer löslich zu sein (FISCHER und HIRSCHBERGER, B. 21, 1805). Die Ausscheidung aus drei- bis sechsprocentiger Lösung, bei nicht mehr als 10°, findet aber so vollständig statt, dass sie auch quantitativen Bestimmungen zu Grunde gelegt werden kann; sind jedoch die Lösungen sehr verdünnt, so ist die Menge des Hydrazones zu corrigiren, und zwar erhöht man sie für je 100 ccm vorhandener Flüssigkeit um 0,04 g (BOURQUELOT und HÉRISSEY, C. r. 129, 339). Mittelst Kupferlösung kann Mannose ebenfalls bestimmt werden; 1 ccm FEHLING-SOXHLET'scher Lösung entspricht 4,307 mg des Zuckers.

Aus Gemischen von Mannose und Xylose lässt sich letztere, durch Zusatz von Benzoylchlorid zur schwach alkalischen Lösung, in Gestalt ihres krystallisirten Benzoates abscheiden (GOLDSCHMIDT, Z. ang. 1898, 792); Mannose neben Rhamnose kann man nach FEIST (B. 33, 2091) mittelst ammoniakalischen Bleizuckers erkennen, der die erstere aus nicht zu verdünnter Lösung als Bleiverbindung ausfällt, während Rhamnose oder deren Bleiverbindung gelöst bleibt.

Um Mannose neben Glykose nachzuweisen, was nach STORER (C. 1902 b, 1155) besonders häufig bei der Analyse der Holzarten in Frage kommt, verfährt man am besten wie folgt: man kocht 20 g des feinst zerkleinerten, und bei 100° getrockneten Holzes mit 200 ccm fünfprocentiger Salzsäure drei Stunden über freier Flamme, neutralisirt das Filtrat mit verdünnter Natronlauge (1:8), setzt zu einem Cubikcentimeter zwölf Tropfen Phenylhydrazin, und prüft nach einigen Stunden, oder besser erst am

nächsten Tage, den Niederschlag mikroskopisch. Zeigt er nicht die charakteristischen Formen des Mannose-Hydrazones, ist er amorph und gelblich, oder enthält er (wie stets in Gegenwart von Traubenzucker) gleichzeitig entstandenes d-Glykosazon, so wäscht man ihn mit Wasser aus, übergiesst mit vier Theilen 75 procentigem Alkohol, und verdunstet die Lösung allmählich, wobei die Hauptmenge des Glykosazones im Alkohol gelöst bleibt, während das Mannose-Hydrazon nunmehr in deutlich erkennbarer Gestalt auskrystallisirt. Da das Glykosazon auch in Eisessig viel löslicher ist, kann man ferner versuchen, den ursprünglichen Niederschlag mit diesem auszuziehen, oder einen Tropfen auf das Deckglas zu bringen. Die Methode von HESSENLAND (Z. 42, 671), das Hydrazon aus dem mit Wasser ausgekochten Niederschlage mittelst Aether zu extrahiren, ist nach FISCHER durchaus unzureichend und mangelhaft.

Quantitativ lässt sich Mannose neben Arabinose, Rhamnose und d-Glykose als Hydrazon bestimmen, falls man die oben angegebenen, von BOURQUELOT und HÉRISSEY ausfindig gemachten Bedingungen genau einhält; die Pentosen und Methylpentosen können auch neben Mannose gemäss TOLLENS' Destillations-Verfahren ermittelt werden.

Den Mannose-Gehalt der Colonial-Melassen stellt man nach PELLET in folgender Weise fest: man verrührt ein Volumen der auf 2 bis 4 Proc. Trockensubstanzgehalt verdünnten Melasse mit einem Volumen Eisessig und zwei Volumen 95 procentigem Alkohol, lässt absitzen, bis keine Ausscheidung mehr erfolgt, und destillirt aus dem Filtrate den Alkohol ab; zu 20 ccm der sauren, 5 g Melasse entsprechenden Flüssigkeit fügt man nun 20 bis 25 Tropfen Phenylhydrazin und wo möglich 10 bis 20 mg krystallisirtes Hydrazon, rührt um, lässt 12 bis 24 Stunden stehen, filtrirt über ein tarirtes Doppelfilter ab, wäscht hinter einander mit kalt gesättigten Lösungen von Mannosehydrazon in Wasser, in 95 procentigem Alkohol, und in Aether aus, trocknet bei 100°, und wägt. Vom Ergebnisse zieht man den durch Calcination besonders bestimmten Aschengehalt ab, ferner die Menge des zugesetzten Hydrazones, sodann den Gehalt der Waschwässer an Hydrazon (für je 100 ccm 40 bis 50 mg), und rechnet den Rest durch Multiplication mit dem Factor 0,666 auf Mannose um (Chz. 24, R. 356; Bl. Ass. 16, 1181 und 18, 758).

E. Die Links-Mannose (l-Mannose).

Die Links-Mannose ist bisher nur in synthetischer Weise erhalten worden, und zwar durch Reduction des Laktones der l-Mannonsäure (s. weiter unten) in schwach saurer Lösung mittelst Natriumamalgam; das Lakton geht hierbei rasch zu etwa 50 Proc. in l-Mannose über, die nach drei- bis viermaligem Behandeln der wässerigen Flüssigkeit mit viel siedendem Alkohol, und beim Verdunsten der alkoholischen Lösung, als farbloser Syrup zurückbleibt. Sie ist leicht löslich in Wasser, wenig löslich in absolutem Alkohol, ziemlich löslich in Methylalkohol, zeigt Linksdrehung, wirkt reducirend, obwohl langsamer als Traubenzucker, und ist (auch in Gegenwart von Traubenzucker) nach Fischer und Thierfelder (B. 27, 2031) völlig gährungsunfähig. Ihre Formel ist $C_6H_{12}O_6$, ihre Configuration nach Fischer (B. 24, 2683):

$$\begin{array}{c} COH \\ | \\ H—C—OH \\ | \\ H—C—OH \\ | \\ HO—C—H \\ | \\ HO—C—H \\ | \\ CH_2OH. \end{array}$$

Mit Natriumamalgam in schwach alkalischer Lösung reducirt, liefert die l-Mannose den l-Mannit, $C_6H_{14}O_6$, der aus Wasser in feinen Nadeln, aus heissem Methylalkohol in kugeligen Aggregaten weisser Nädelchen vom Smp. 163 bis 164° krystallisirt, sich leicht in Wasser, ziemlich in heissem Methylalkohol, wenig in absolutem Alkohol löst, süss schmeckt, nicht reducirend wirkt, und (mit Borax versetzt) starke Linksdrehung zeigt (Fischer, B. 23, 373; Z. 40, 707).

Die l-Mannonsäure, $C_6H_{12}O_7$, entsteht zweifellos bei der Oxydation der l-Mannose, wurde aber von Fischer (B. 23, 386) zuerst synthetisch erhalten, indem die i-Fruktose, die sich bei der Condensation von Formaldehyd oder Glycerinaldehyd (s. weiter unten) bildet, sich zu i-Mannit reduciren, dieser sich zu i-Mannonsäure oxydiren, und letztere endlich sich in d- und l-Mannonsäure spalten lässt (s. weiter unten). Beim Erhitzen der l-Glykonsäure mit Chinolin oder Pyridin geht diese ebenfalls zum Theile in die stereoisomere l-Mannonsäure über, doch er-

reicht die Reaction, da sie auch im umgekehrten Sinne stattfindet, bald ihre Grenze. In grösserer Menge lässt sich jedoch l-Mannonsäure durch Anlagerung von Blausäure an l-Arabinose darstellen, wobei sie neben l-Glykonsäure, jedoch (vermuthlich ihrer bevorzugten Lagerung wegen) in vorherrschendem Grade, entsteht. KILIANI, der diese Reaction zuerst ausführte (B. 19, 3029), beschrieb ihr Product unter dem Namen Arabinosecarbonsäure; später erkannte FISCHER die Identität dieser Säure mit der l-Mannonsäure, und fand die gleichzeitig entstehende stereoisomere l-Glykonsäure in ihren letzten Mutterlaugen auf (FISCHER, B. 23, 264 und 3684; Z. 41, 206). Zur Darstellung der l-Mannonsäure lässt man eine Mischung von 50 g l-Arabinose, 55 g Wasser, 10 g wasserfreier Blausäure, und einigen Tropfen Ammoniak bei Zimmertemperatur drei bis sechs Tage stehen, wobei sich das Amid der Carbonsäure ausscheidet, während ihr Ammoniumsalz gelöst bleibt; man zersetzt mit Barythydrat, neutralisirt die Lösung genau mit Schwefelsäure, und concentrirt das Filtrat, wodurch man das Lakton (etwa 20 g) krystallisirt erhält. Die freie Säure selbst, $C_6H_{12}O_7$ oder $CH_2OH.(CHOH)_4.COOH$, ist nur in Lösung bekannt, wirkt nicht reducirend, und geht beim Eindampfen vollständig in das Lakton, $C_6H_{10}O_6$, über (KILIANI, B. 19, 3029 und 21, 916; FISCHER, B. 23, 2611). Durch Kochen des letzteren mit Calcium- oder Baryumcarbonat erhielt KILIANI die Salze $(C_6H_{11}O_7)_2.Ca$ und $(C_6H_{11}O_7)_2.Ba$, als amorphe, in concentrirter Lösung gelatinirende Massen. FISCHER stellte jedoch das Calciumsalz krystallisirt dar (B. 23, 2627; Z. 40, 1023), indem er die verdünnte wässerige Lösung des Laktones 30 Minuten mit Calciumcarbonat kochte, und nach starkem Eindampfen ihr so viel Alkohol zusetzte, dass heiss eben noch alles gelöst blieb; beim Erkalten scheidet sich ein bald völlig erstarrender Syrup aus, und mittelst einer kleinen Menge des festen Salzes kann man dann die concentrirte wässerige Lösung der Calciumverbindung leicht zum Krystallisiren bringen: das Calciumsalz $(C_6H_{11}O_7)_2.Ca + 3H_2O$ bildet kugelige Gruppen kleiner glänzender Nadeln, die ihr Krystallwasser bei 100° noch nicht abgeben, und in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich sind. Ein Natriumsalz erwähnen VAN EKENSTEIN und JORISSEN (Z. Ph. 21, 383); für $c = 3,3$ zeigt es $\alpha_D = +10,1°$.

Das Morphinsalz der l-Mannonsäure ist in Wasser ziemlich löslich, das Strychninsalz in heissem, absolutem Alkohol unlöslich (FISCHER, B. 23, 376). Das Amid, $C_6H_{13}NO_6$, krystallisirt in feinen

Nadeln, die sich bei 130° gelb färben, bei 160° unter Gasentwickelung schmelzen, und ist in kaltem Wasser und Aether unlöslich; es wirkt nicht reducirend, wird beim Kochen mit Wasser allmählich, beim Kochen mit Alkalien rasch unter Ammoniakentwickelung zersetzt, löst sich in heisser Salzsäure ziemlich leicht auf, und wird durch Platinchlorid gefällt (KILIANI, a. a. O.). Das Hydrazid der l-Mannonsäure, $C_6H_{11}O_6 . N_2 . C_6H_5$, bildet schwer lösliche Krystalle vom Smp. 215° (FISCHER und PASSMORE, B. 22, 2728).

Das l-Mannonsäure-Lakton, $C_6H_{10}O_6$, krystallisirt in sehr kleinen, farblosen, glänzenden, rhombischen Prismen oder Nadeln, die bei 145 bis 150° erweichen, löst sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol und zeigt Linksdrehung, $\alpha_D = -54,8°$ für $p = 10,28$ nach KILIANI (B. 19, 3029), $\alpha_D = -53,2°$ für $c = 5$ nach VAN EKENSTEIN und JORISSEN (a. a. O.); die Verbrennungswärme beträgt bei constantem Volum 3465,7 cal. für 1 g, 616,9 Cal. für 1 g-Mol., und die Bildungswärme 293,4 Cal. (FOGH, C. r. 114, 920). Mit Chinolin auf 140° erhitzt, giebt es etwas l-Glykonsäure-Lakton; die Reduction mit Jodwasserstoff führt zum normalen Caprolakton, $C_6H_{10}O$, und zur normalen Capronsäure, $C_6H_{12}O_2$ (KILIANI, B. 20, 282), die Reduction mit Natriumamalgam zur l-Mannose und weiterhin zum l-Mannit (FISCHER, B. 23, 373). Ein Mono-Methylen-l-Mannonsäure-Lakton, $C_6H_8(CH_2)O_6$, entsteht in zwei Modificationen von den Schmelzpunkten 206 und 235°, und den Rotationen $\alpha_D = -88°$ und $\alpha_D = -53,3°$, doch sind die Bedingungen, unter denen man bald die eine, bald die andere Form erhält, noch nicht genügend ermittelt (TOLLENS und WEBER, Z. 49, 953; TOLLENS und CLOWES, A. 310, 172). Eine Formalverbindung des l-Mannonsäure-Laktones erwähnen LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN (R. 20, 341).

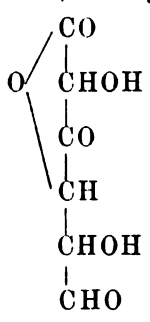
Bei der Oxydation der l-Mannose oder der l-Mannonsäure mit Salpetersäure entsteht die, zuerst von KILIANI (B. 20, 339; 21, 1422) unter dem Namen Metazuckersäure beschriebene l-Mannozuckersäure, $C_6H_{10}O_8$ oder $COOH.(CHOH)_4.COOH$ (FISCHER, B. 24, 539), die in freiem Zustande sehr unbeständig ist, und sofort unter Abspaltung von zwei Molecülen Wasser in ihr Doppellakton, $C_6H_6O_6$, übergeht. Beim längeren Kochen der Lösung des letzteren (in 70 Theilen Wasser) mit den Carbonaten der Alkalien oder Erdalkalien entstehen die Salze der l-Mannozuckersäure, die, mit Salzsäure genau zerlegt, das Doppellakton regeneriren: $C_6H_8CaO_8 + H_2O$ bildet mikroskopische Kügelchen, $C_6H_8Na_2O_8$ und $C_6H_8K_2O_8$ sind amorph, und letzteres giebt, mit

Essigsäure behandelt, kein krystallisirtes schwer lösliches saures Kaliumsalz, wie etwa die d-Zuckersäure (KILIANI, B. 20, 339; 21, 1422). Das Diamid, $C_6H_{12}O_6N_2$, krystallisirt in weissen, mikroskopischen, monoklinen Prismen, die bei 190° unter Zersetzung schmelzen, und, mit zwei Molecülen Kali behandelt, glatt das neutrale Kaliumsalz, $C_6H_8K_2O_8$, ergeben. Das Monophenylhydrazid, $C_{12}H_{14}O_6N_2 + {}^1/_2 H_2O$, entsteht schon in der Kälte, krystallisirt in Nadeln vom Smp. 192°, und löst sich in kaltem Wasser und Alkohol wenig, in heissem leicht; das Doppelhydrazid, $C_{18}H_{22}O_6N_4$, scheidet sich bei 15 Minuten langem Kochen in gelbweissen Blättern vom Smp. 213° ab, ist in heissem Wasser und Alkohol wenig löslich, löst sich farblos in concentrirter Schwefelsäure, und zeigt auf Zusatz von Eisenchlorid die Reaction BÜLOW's (A. 236, 195), d. i. roth- bis blauviolette Färbung (KILIANI, B. 20, 2710).

Das Doppellakton, $C_6H_6O_6 + 2 H_2O$, krystallisirt in langen farblosen Nadeln, die wasserhaltig bei 68°, wasserfrei bei 180° schmelzen, löst sich in 18 Theilen kaltem Wasser, wenig in Alkohol, nicht in Aether, und bildet leicht stark übersättigte Lösungen, die auf Einwurf eines Krystallsplitters rasch erstarren; es reagirt neutral, ist stark linksdrehend (etwa $\alpha_D = -200°$), wirkt stark reducirend, wird durch Erhitzen mit Wasser in kein isomeres Lakton übergeführt, giebt bei der Reduction mit Jodwasserstoff eine Säure vom Smp. 200° und weiterhin normale Adipinsäure, $C_6H_{10}O_4$, und bei der Reduction mit Natriumamalgam l-Mannonsäure-Lakton und weiterhin l-Mannit (KILIANI, B. 20, 339, 2710 und 21, 1422; FISCHER, B. 23, 373 und Z. 40, 707). Durch Erhitzen des Doppellaktones mit Essigsäureanhydrid und etwas concentrirter Schwefelsäure erhält man das Doppellakton der Diacetyl-l-Mannozuckersäure, $C_6H_4(C_2H_3O)_2O_6$, in monoklinen Prismen vom Smp. 155°, die sich in heissem Eisessig leicht lösen (KILIANI, B. 22, 524). Seinem ganzen Verhalten nach kommt dem l-Mannozuckersäure-Doppellaktone die Constitution

```
   ,CO                          ,CO
  / |                          /  |
 O  CHOH                      O   CHOH
  \ |                          \  |
   \CH                          \,CH
    |            oder           /\|
   ,CH                         /  CH
  / |                         /   |
 O  CHOH                      O   CHOH
  \ |                          \  |
   \CO                          \CO
```

zu; durch freies Alkali scheint es jedoch schon bei gewöhnlicher Temperatur in eine reducirende, Aldehyd-artige Form



umgelagert zu werden (KILIANI, B. 20, 339 und 2710). Erhitzt man das Doppellakton mit etwas Isatin und Schwefelsäure auf 150 bis 160°, so ergiebt es eine grüne Lösung, die ein charakteristisches Absorptionsspectrum zeigt (YODER und TOLLENS, B. 34, 3461).

Die Umlagerung der l-Mannose durch Alkalien ist bisher nicht näher untersucht; beim Durchgange durch den Thierkörper geht l-Mannose theilweise in l-Glykose über (NEUBERG und MAYER, H. 37, 530).

α-Methyl-l-Mannosid, $C_6H_{11}O_6 . CH_3$, gleicht nach FISCHER und BEENSCH (B. 29, 2927) völlig der d-Verbindung, bildet weisse Krystalle vom Smp. 190 bis 191° und vom specifischen Gewichte 1,473, und zeigt für $c = 8$ $\alpha_D^{20} = -79{,}4^0$. Die Krystallform weicht jedoch etwas von jener der d-Verbindung ab, denn das Axenverhältniss ist $a:b:c = 0{,}927:1:0{,}938$ (TIETZE, C. 98b, 1081).

l-Mannose-Phenyl-Hydrazon, $C_{12}H_{18}N_2O_5$, scheidet sich auf Zusatz von Phenylhydrazin schon in der Kälte aus; es bildet farblose Krystalle, die rasch erhitzt bei 195° unter Gasentwickelung schmelzen, löst sich in 40 Theilen siedenden Wassers, und ist in salzsaurer Lösung rechtsdrehend (FISCHER, a. a. O.); unter den beim d-Mannose-Hydrazon angegebenen Bedingungen findet man im 100 mm-Rohre + 1,2° (FISCHER, B. 23, 385).

Das l-Mannose-Phenyl-Osazon, $C_{18}H_{22}N_4O_4$, entsteht bei 20 Minuten langem Kochen im Wasserbade, und ist mit dem l-Glykosazon identisch.

l-Mannose-Cyanhydrin. Durch Anlagerung von Blausäure an l-Mannose gelangt man zur l-Mannosecarbonsäure oder l-Mannoheptonsäure, $C_7H_{14}O_8$, die in freiem Zustande unbe-

ständig ist, jedoch krystallisirte Salze, z. B. das in heissem Wasser schwer, in Alkohol gar nicht lösliche Baryumsalz, $(C_7H_{13}O_8)_2 . Ba$, und ein krystallisirtes, bei 220° unter Zersetzung schmelzendes Hydrazid, $C_7H_{13}O_7 . N_2H_2 . C_6H_5$, giebt. Beim Eindampfen ihrer Lösung geht die Säure in das Lakton, $C_7H_{12}O_7$, über; dieses bildet Krystalle vom Smp. 153 bis 155°, löst sich leicht in Wasser, wenig in Alkohol und Aether, zeigt Rechtsdrehung $\alpha_D^{20} = +75,15°$, und liefert bei der Reduction mit Natriumamalgam l-Mannoheptose (s. diese) und weiterhin l-Mannoheptit oder l-Perseït (SMITH, A. 272, 182).

F. Die inactive Mannose (i-Mannose).

Die i-Mannose ist von FISCHER (B. 23, 381; Z. 40, 707) zuerst durch Reduction des Laktones der i-Mannonsäure (s. weiter unten) erhalten worden, und zwar in Gestalt eines farblosen, leicht in Wasser, wenig in Alkohol, ziemlich leicht in heissem Methylalkohol löslichen Syrupes, der kein Drehungsvermögen zeigt, stark reducirend wirkt, obwohl langsamer wie Traubenzucker, und mit Hefe nur zur Hälfte vergährt, indem die l-Mannose unverändert zurückbleibt. Durch Spaltung eines Gemenges gleicher Theile d- und l-Mannose-Phenylhydrazon mit Formaldehyd kann sie aber nach NEUBERG und MAYER (H. 37, 545) ohne Schwierigkeit auch krystallisirt gewonnen werden; sie bildet dann weisse Körner vom Smp. 132 bis 133°, schmeckt rein süss, und erweist sich als eine nicht racemische Verbindung.

Bei der Reduction liefert die l-Mannose den i-Mannit (früher α-Acrit genannt), $C_6H_{14}O_6$; er krystallisirt in harten Platten vom Smp. 170°, löst sich leicht in heissem Wasser und heissem Eisessig, wenig in Alkohol, liefert eine krystallisirte Tribenzoylverbindung vom Smp. 190 bis 192° (FISCHER, B. 27, 1530), und ergiebt bei der Oxydation mit Salpetersäure wieder i-Mannose. Jedenfalls kann man letztere auch durch Mischen gleicher Theile d- und l-Mannose gewinnen.

Die i-Mannonsäure, $C_6H_{12}O_7$, entsteht bei der Oxydation der i-Mannose mit Brom und Silberoxyd, durch Umlagerung der stereoisomeren i-Glykonsäure beim Erhitzen mit Chinolin oder Pyridin (welche Reaction, da sie auch im umgekehrten Sinne verläuft, unvollständig bleibt), und beim Vermischen gleicher Theile d- und l-Mannonsäure, bezw. ihrer Laktone (FISCHER, B. 23, 376, 381 und 2617; Z. 40, 707 und 994). Die freie i-Mannon-

säure ist unbeständig, und geht beim Abdampfen der Lösung in ihr Lakton über; ihr Calciumsalz, $(C_6H_{11}O_7)_2 . Ca$, krystallisirt schon aus ziemlich verdünnter, wässeriger Lösung in feinen, Krystallwasser-freien Nadeln, löst sich in 60 bis 70 Theilen siedenden Wassers, und lässt, auf Zusatz überschüssigen Kalkhydrates, beim Aufkochen ein basisches Calciumsalz fallen; ihr Hydrazid, $C_{12}H_{18}N_2O_6$, krystallisirt in farblosen Würfeln, schmilzt rasch erhitzt bei 230° unter Gasentwickelung, und löst sich nur wenig in heissem Wasser und Alkohol. Das Strychninsalz der i-Mannonsäure scheidet schon beim Erwärmen mit Alkohol rasch das l-mannonsaure Strychnin ab, aus dem man durch Zerlegung mittelst Barytwassers, oder Barythydrat und Ammoniak, die l-Mannonsäure leicht gewinnen kann; um die Zerlegung der i-Mannonsäure in grösserem Maassstabe auszuführen, wäscht und verreibt man ihr reines Strychninsalz sorgfältig mit Alkohol, kocht dann eine Stunde mit 100 Theilen absolutem Alkohol, filtrirt heiss, und behandelt den Rückstand nochmals ebenso. Das l-mannonsaure Salz bleibt dann unlöslich zurück; das d-mannonsaure gewinnt man aus der Lösung, indem man sie mit Wasser aufnimmt, 30 Minuten mit drei Theilen Morphin kocht, und das Filtrat concentrirt, worauf das Morphinsalz der d-Mannonsäure krystallisirt.

Das Lakton der i-Mannonsäure erhält man beim Verdunsten ihrer Lösung, sowie beim Vermischen gleicher Theile d- und l-Mannonsäurelakton; das i-Lakton krystallisirt in Sternen glänzender Prismen, die bei 149° sintern, bei 155° schmelzen, ist in heissem Wasser leicht, in heissem Alkohol schwer löslich, schmeckt süss, reagirt neutral, wirkt nicht reducirend, und zeigt, wie alle Derivate der i-Mannose, keine Rotation. Durch Penicillium glaucum wird es theilweise vergohren, wobei das l-Lakton zurück bleibt, vollständige Spaltung ist aber nicht zu erzielen.

Die Reduction des i-Laktones führt zur i-Mannose, die Oxydation jedenfalls zur i-Mannozuckersäure, deren Lakton indess Fischer (B. 24, 539) direct durch Vermischen gleicher Theile des d- und l-Mannozuckersäurelaktones darstellte. Die freie Säure ist unbeständig; ihr Diamid, $C_6H_{12}O_6N_2$, bildet schöne Tafeln, die bei 170° erweichen, bei 182 bis 185° unter Zersetzung schmelzen, ihr Monohydrazid farblose, leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser lösliche Krystalle vom Smp. 190 bis 195°, ihr Doppelhydrazid, $C_6H_8O_6(N_2H_2 . C_6H_5)_2$, feine, in Wasser fast unlösliche, rasch erhitzt bei 220 bis 225° schmelzende Plättchen.

Das Lakton der i-Mannozuckersäure krystallisirt in langen Prismen, schmilzt bei 190° unter Zersetzung, und löst sich leicht in heissem Wasser, schwer in Alkohol.

Die Umlagerung der i-Mannose durch Alkalien ist bisher nicht näher untersucht; beim Durchgange durch den Thierkörper geht i-Mannose theilweise in i-Glykose über (NEUBERG und MAYER, H. 37, 530).

i-Methyl-Mannosid. Diese, von FISCHER und BEENSCH (B. 29, 2927) entdeckte Verbindung racemischer Natur ist durch ihr eigenthümliches Verhalten besonders ausgezeichnet. In der Regel lassen sich nämlich nach VAN 'T HOFF die optisch-inactiven, asymmetrische Kohlenstoff-Atome enthaltenden Körper einer von zwei Classen zutheilen: die zur ersten gehörigen zeigen Racemie wie die Traubensäure, die Umwandlungs-Temperatur liegt weit von der gewöhnlichen entfernt, und die Löslichkeit der Componenten ist viel geringer als die der inactiven Mischungen; die zur zweiten zählenden treten beim Umkrystallisiren gespalten auf, und die Löslichkeit der Componenten ist bedeutend grösser als die der inactiven Mischungen. Das i-Methyl-Mannosid hingegen stellt einen neuen dritten Typus dar: je nach der Temperatur erweist er sich nämlich bald zur ersten, bald zur zweiten Classe gehörig, deren Gebiete durch eine ganz bestimmte Umwandlungs-Temperatur von einander geschieden sind.

Mischt man nach FISCHER und BEENSCH gleiche Theile d- und l-Methyl-Mannosid, so erhält man eine optisch-inactive Lösung. Lässt man diese, am besten im Vacuum, unterhalb 8° verdunsten, so scheiden sich die optisch-activen Componenten getrennt von einander ab; hingegen krystallisiren oberhalb 15° kleine, sehr dünne, ziemlich stark doppeltbrechende quadratische Blättchen, deren Formen von jenen der Componenten abweichen, jedoch nicht messbar begrenzt erhalten wurden (TIETZE, C. 98b, 1081). Diese racemische Verbindung hat die Zusammensetzung $C_6H_{11}O_6 . CH_3$, lässt sich aus heissem Alkohol unzersetzt umkrystallisiren, zeigt den Smp. 165 bis 166° (wie ein mechanisches Gemenge gleicher Theile der bei 190 bis 191° schmelzenden Componenten), besitzt das specifische Gewicht 1,443 (gegen 1,473 der Componenten), und ist optisch-inactiv; sie entsteht vermuthlich unter (durch die höhere Temperatur begünstigtem) Wärmeverbrauch, worauf auch ihr geringeres specifisches Gewicht hindeutet. Fälle solcher Art, die zu den seltenen gehören, hatte auf anderem Gebiete auch WALDEN beobachtet (B. 29, 1962).

Das i-Mannose-Phenyl-Hydrazon, $C_{12}H_{18}N_2O_5$, scheidet sich bereits in der Kälte ab und schmilzt, rasch erhitzt, bei 195° unter starker Gasentwickelung.

Das i-Mannose-Phenyl-Osazon, $C_{18}H_{22}N_4O_4$, entsteht bei mehrstündigem Kochen, jedoch in relativ geringer Menge; es ist mit dem i-Glykosazon identisch (FISCHER, B. 23, 381).

i-Mannose-Cyanhydrin. Durch Anlagerung von Blausäure an i-Mannose erhält man die i-Mannosecarbonsäure oder i-Mannoheptonsäure, $C_7H_{14}O_8$, deren Calciumsalz, $(C_7H_{13}O_8)_2Ca + H_2O$, in quadratischen Prismen, und deren Hydrazid, $C_{13}H_{20}N_2O_7$, in glänzenden mikroskopischen Nadeln vom Smp. 225° krystallisirt. Das i-Lakton stellte SMITH (A. 272, 182) durch Vermischen gleicher Theile der Laktone der d- und l-Mannoheptonsäure dar; es bildet weisse, in Wasser leicht lösliche Nadeln vom Smp. 85°, schmeckt rein süss, und ergiebt bei der Reduction mit Natriumamalgam i-Mannoheptose (s. diese) und weiterhin i-Mannoheptit oder i-Perseït.

G. Die Rechts-Gulose (d-Gulose).

Die d-Gulose wurde zuerst durch Reduction des Laktones der d-Gulonsäure erhalten, die selbst wieder durch Reduction der d-Glykuronsäure (THIERFELDER, H. 15, 71), oder durch Reduction der d-Zuckersäure entsteht (FISCHER und PILOTY, B. 24, 521); folgende Formeln geben ein Bild der betreffenden Beziehungen:

$CH_2OH.(CHOH)_4.COH$ . . . . d-Glykose
$CH_2OH.(CHOH)_4.COOH$ . . . d-Glykonsäure
$COOH.(CHOH)_4.COOH$ . . . . d-Zuckersäure
$COOH.(CHOH)_4.COH$ . . . . . d-Glykuronsäure
$COOH.(CHOH)_4.CH_2OH$ . . . d-Gulonsäure
$COH.(CHOH)_4.CH_2OH$ . . . . d-Gulose.

Nach LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN (R. 19, 1) stehen die Gulosen, Idosen, und Sorbinosen (s. unten) zu einander im nämlichen Verhältnisse wie die Glykosen, Mannosen, und Fruktosen, und es kann daher d-Gulose durch theilweise Umlagerung von d-Idose und d-Sorbinose unter dem Einflusse verdünnter Alkalien gewonnen werden, und geht in gleicher Weise auch wieder umgekehrt zum Theile in diese Zucker über.

LEATHES (C. 1900, 45) hat die Vermuthung ausgesprochen, dass d-Gulose neben Chitose (s. unten) auch bei der Hydrolyse

gewisser Mucinsubstanzen entstehe, z. B. bei der des Paramucosins; NEUBERG und HEYMANN (C. 1902, 1240) erwiesen sie jedoch als unzutreffend.

Die d-Gulose ist ein farbloser, in Wasser leicht löslicher Syrup, löst sich nur wenig in Alkohol, ist nach FISCHER und THIERFELDER (B. 27, 2031) gährungsunfähig, giebt bei der Reduction gewöhnlichen d-Sorbit, und liefert bei der Oxydation d-Zuckersäure; vergleicht man die obigen Formeln für d-Glykose und d-Gulose, oder d-Glykonsäure und d-Gulonsäure, so ist ohne weiteres ersichtlich, dass durch Oxydation bezw. Reduction beider Endgruppen zu COOH bezw. CH_2OH, die Asymmetrie der Stereoisomeren verschwindet, folglich das nämliche Endproduct, d-Zuckersäure bezw. d-Sorbit, erhalten werden muss.

Die Configuration der d-Gulose entspricht nach FISCHER (B 24, 2683) dem Bilde

$$\begin{array}{c} COH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ CH_2OH. \end{array}$$

Die d-Gulonsäure, $C_6H_{12}O_7$, gewannen THIERFELDER durch Reduction des glykuronsauren Natriums in schwach saurer Lösung mit Natriumamalgam, FISCHER und PILOTY durch weitgehende Reduction des d-Zuckersäurelaktones. Eine gut gekühlte Lösung von 20 g Lakton in 150 g Wasser wird zunächst in (durch Schwefelsäure) schwach saurem Zustande dreimal mit je 100 g Natriumamalgam von $2^1/_2$ Proc., und dann in schwach alkalischem mit noch 400 g Amalgam behandelt, bis sie Kupferlösung nicht mehr reducirt; das mit Schwefelsäure neutralisirte Filtrat concentrirt man bis zur beginnenden Krystallisation, versetzt mit 10 g concentrirter Schwefelsäure, giesst in acht Volume heissen absoluten Alkohols ein, dampft das Filtrat auf $^1/_{10}$ seines Volumens ein, verdünnt mit Wasser, kocht den Alkohol weg, übersättigt mit Barythydrat, behandelt mit Kohlensäure, fällt aus dem zum Syrup eingedickten Filtrate den Baryt genau mit Schwefelsäure, und lässt das Filtrat verdunsten. Da die freie Säure ausser-

ordentlich unbeständig ist, so scheidet sich sofort ihr Lakton aus (13 bis 15 g); eine gleichzeitige Bildung von d-Glykonsäure findet nicht statt. Die d-Gulonsäure, die jedenfalls auch durch Oxydation der d-Gulose entsteht, scheint optisch-inactiv zu sein (?), und liefert mit Kali, Kalk, Baryt, und Blei, amorphe Salze; das Natriumsalz zeigt nach VAN EKENSTEIN und JORISSEN für $c = 2{,}4$ $\alpha_D = -13{,}9^0$ (Z. Ph. 21, 383); $(C_6H_{11}O_7)_2.Ca$ ist eine weisse, in Wasser lösliche, in Alkohol unlösliche Masse, und zeigt Linksdrehung $\alpha_D = -14{,}45^0$; das Hydrazid entsteht bei einstündigem Kochen, krystallisirt in Nadeln vom Smp. 147 bis 149°, und ist in heissem Wasser und heissem Alkohol leicht löslich, wodurch es sich von den isomeren Hydraziden der Glykon- und Mannonsäuren scharf unterscheidet. Durch Erhitzen mit Pyridin oder Chinolin geht die d-Gulonsäure theilweise in die stereoisomere d-Idonsäure über (s. bei d-Idose), und diese Reaction ist auch umkehrbar (FISCHER, B. 27, 3203).

Das d-Gulonsäure-Lakton, $C_6H_{10}O_6$, krystallisirt in kleinen, farblosen, harten, nach LINCK (H. 15, 73) und HAUSHOFER (B. 25, 1027) rhombisch-hemiëdrischen Prismen oder Tafeln, die bei 178 bis 180° schmelzen, löst sich leicht in Wasser, etwas in Alkohol-Aether, wenig in kaltem, besser in heissem Alkohol, und zeigt Rechtsdrehung, nach THIERFELDER $\alpha_D = +56{,}1^0$, nach VAN EKENSTEIN und JORISSEN für $c = 4$ $\alpha_D = +55{,}6^0$, nach FISCHER und PILOTY $\alpha_D^{20^0} = +55{,}1^0$; Birotation wurde nicht beobachtet. Das Lakton schmeckt schwach süss, reagirt neutral, wirkt nicht reducirend, obwohl es Kupferoxyd auf Alkalizusatz in Lösung hält, wird durch Silbernitrat nicht gefällt, liefert aber, mit Barytwasser oder ammoniakalischem Bleiessig in concentrirter Lösung versetzt, die betreffenden Salze der d-Gulonsäure. Bei der Reduction entsteht d-Gulose und weiterhin d-Sorbit, bei der Oxydation zunächst wohl Glykuronsäure und sodann d-Zuckersäure.

Das d-Gulose-Phenyl-Osazon, $C_{18}H_{22}N_4O_4$, erhält man durch Kochen mit Phenylhydrazin; es ist ganz verschieden vom d-Glykosazon, erweist sich dagegen nach FISCHER (B. 27, 3204) als identisch mit dem Osazone der d-Idose (s. diese), und nach LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN (a. a. O.) auch als identisch mit jenem der d-Sorbinose (s. diese). Bei Besprechung letzterer Zuckerart, die die am längsten bekannte unter den genannten ist, soll es näher beschrieben werden.

d-Gulose-p-Bromphenyl-Osazon ist ebenfalls identisch mit der entsprechenden Verbindung der d-Sorbinose (s. unten).

H. Die Links-Gulose (l-Gulose).

Die l-Gulose, $C_6H_{12}O_6$, wurde von FISCHER (B. 23, 2628; Z. 40, 1025) auf synthetischem Wege, durch Reduction der l-Gulonsäure (s. diese) mit Natriumamalgam erhalten, und zwar als süsser, schwach rechtsdrehender, nach FISCHER und THIERFELDER (B. 27, 2031) völlig gährungsunfähiger Syrup; ihre Configuration ist nach FISCHER (B. 24, 2683):

```
      COH
       |
   H—C—OH
       |
   H—C—OH
       |
  HO—C—H
       |
   H—C—OH
       |
      CH2OH.
```

Nach LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN (R. 19, 1) steht sie zur l-Idose und l-Sorbinose im nämlichen Verhältnisse wie die d-Gulose zur d-Idose und d-Sorbinose, und es finden unter dem Einflusse verdünnter Alkalien auch die nämlichen wechselseitigen (theilweisen) Umlagerungen statt.

Die Oxydation der l-Gulose ergiebt l-Gulonsäure und weiterhin l-Zuckersäure, die Reduction l-Sorbit, der in jeder Hinsicht das Gegenstück des gewöhnlichen, in der Natur vorkommenden d-Sorbits ist. Der l-Sorbit scheidet sich aus heissem Alkohol in Form einer Gallerte aus, die im Vacuum zu einem weissen Pulver vom Smp. 70 bis 75° eintrocknet; aus Alkohol von 90 Proc. krystallisirt er, jedoch schwieriger als d-Sorbit, in Warzen feiner, bei 75° schmelzender Nadeln der Formel $C_6H_{14}O_6 + {}^1/_2 H_2O$; in Borax-haltiger Lösung zeigt er Linksdrehung, etwa $\alpha_D^{20} = -1{,}4^0$ (d-Sorbit zeigt $+1{,}4^0$), auch liefert er ein undeutlich krystallisirtes Benzacetal (FISCHER und STAHEL, B. 24, 2144).

Die l-Gulonsäure, $C_6H_{12}O_7$, entsteht bei der Oxydation der l-Gulose, und bei der Reduction des Laktones der l-Zuckersäure, hauptsächlich aber (neben l-Idonsäure), bei der Anlagerung von Blausäure an Xylose. Man lässt eine gut gekühlte Lösung von 100 g Xylose in 200 g Wasser, nebst 1 Mol. Blausäure und einigen Tropfen Ammoniak drei bis vier, besser sechs bis zehn

Tage stehen, kocht sie dann mit einer Lösung von 200 g krystallisirten Barythydrates in 1200 g Wasser, zerlegt das schwer lösliche basische Baryumsalz genau mit Schwefelsäure, und concentrirt das Filtrat (FISCHER, B. 23, 2628; FISCHER und STAHEL, B. 24, 528); da die freie Säure höchst unbeständig ist, so erhält man sogleich das Lakton, und zwar beträgt die Ausbeute etwa 60 Proc. Durch Kochen seiner Lösung mit Basen entstehen die Salze der l-Gulonsäure: das Natriumsalz zeigt nach VAN EKENSTEIN und JORISSEN für $c = 1$ $\alpha_D = +13{,}9$ (Z. Ph. 21, 383); das sehr charakteristische basische Baryumsalz, $C_6H_{11}O_7 . Ba . OH$, bildet feine, wenig in kaltem, besser in heissem Wasser lösliche Krystalle, die sich meist zu kugeligen Aggregaten vereinigen; das neutrale Salz, $(C_6H_{11}O_7)_2 . Ba$, ist amorph, und in Wasser leicht löslich; $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + 3^1/_2 H_2O$ krystallisirt in Aggregaten feiner Nadeln, verliert das Krystallwasser bei 105°, und löst sich in 17 Theilen Wasser von 18° C.; das Brucinsalz bildet weisse Krystalle, schmilzt unter Zersetzung bei 155 bis 158°, und löst sich in 50 Theilen heissen absoluten Alkohols; das Hydrazid $C_6H_{11}O_6 . N_2H_2 . C_6H_5$ scheidet sich bei einstündigem Kochen in weissen Krystallen aus, die bei 147 bis 149° schmelzen, und sich bei 195° zersetzen, ist in Wasser viel löslicher als die Hydrazide der Glykon- und Mannonsäure, löst sich auch in heissem, absolutem Alkohol, und zeigt in neunprocentiger Lösung bei 20° C. im 100 mm-Rohre +1° Drehung (FISCHER und CURTISS, B. 25, 1025). Durch Erhitzen mit Pyridin oder Chinolin auf 140° geht die l-Gulonsäure theilweise in die stereoisomere l-Idonsäure über (s. bei l-Idose), und diese Reaction ist auch umkehrbar (FISCHER, B. 27, 3194 und 3203; FISCHER und FAY, B. 28, 1677 und 1978).

Monobenzal-l-Gulonsäure erhielten LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN durch Verdunsten von l-Gulonsäure-Lösung mit Benzaldehyd und Salzsäure im Vacuum; sie krystallisirt aus Methylalkohol in grossen Tafeln von Smp. 174°, zeigt in methylalkoholischer Lösung für $c = 1$ $\alpha_D = -67°$, und liefert krystallisirte Alkalisalze (R. 19, 181; Z. 50, 1130).

Diformal-l-Gulonsäure, $C_8H_{12}O_7$, gewannen dieselben Autoren in weissen Krystallen vom Smp. 177°; die alkoholische Lösung zeigt für $c = 1$ $\alpha_D = -88°$. Triformal-l-Gulonsäure ist dagegen ein dickflüssiges, in Wasser ziemlich leicht lösliches Oel, und zeigt in wässeriger Lösung etwa $\alpha_D = -48°$ (R. 20, 341; Z. 51, 1028).

Das l-Gulonsäure-Lakton, $C_6H_{10}O_6$, krystallisirt in prachtvollen, klaren, rhombisch-hemiëdrischen Krystallen, die nach HAUSHOFER (B. 24, 530; 25, 1027) dieselben Formen, aber die entgegengesetzte Hemiëdrie zeigen, wie das isomere Lakton der d-Gulonsäure; sie sintern bei 179°, schmelzen bei 181°, lösen sich in kaltem Wasser und heissem, absolutem Alkohol wenig, in heissem Wasser leicht, und zeigen Linksdrehung, $\alpha_D^{20} = -55,4°$ für $p = 10$. Die Verbrennungswärme fand FOGH (C. r. 114, 921) bei constantem Volum 3456,8 cal. für 1 g und 615,3 Cal. für 1 g-Mol., bei constantem Druck 615,0 Cal. für 1 g-Mol., und die Bildungswärme 294,0 Cal. Das Lakton schmeckt schwach süss, und reagirt neutral, doch wird die Lösung beim Stehen sauer; die Reduction ergiebt l-Gulose und weiterhin l-Sorbit, die Oxydation l-Zuckersäure. Benutzt man jedoch als Oxydationsmittel Hydroperoxyd und basisches Ferriacetat, so entsteht nach FISCHER und RUFF (B. 33, 2142) neben Ameisensäure und Oxalsäure l-Xylose, die man so in grosser Reinheit und direct krystallisirbar gewinnen kann; man erhält also das Ausgangsmaterial zurück, das durch Anlagerung von Blausäure zur l-Gulonsäure führte.

l-Gulose-Phenyl-Hydrazon, $C_6H_{12}O_5 . N_2H_2 . C_6H_5$, scheidet sich schon in der Kälte in feinen, weissen Nadeln vom Smp. 143° ab, und ist in kaltem Wasser und absolutem Alkohol schwer, in heissem, absolutem Alkohol ziemlich, und in heissem Wasser leicht löslich.

l-Gulose-Benzylphenyl-Hydrazon bildet nach LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN gelbe Nadeln vom Smp. 124°, und zeigt in methylalkoholischer Lösung für $c = 0,5$ $\alpha_D = -24°$ (R. 19, 182; Z. 50, 1132).

l-Gulose-Phenyl-Osazon, $C_6H_{10}O_4(N_2H . C_6H_5)_2$, das identisch mit l-Idosazon und l-Sorbinosazon ist, fällt nach FISCHER (B. 27, 3204) bei einstündigem Kochen aus, krystallisirt aus viel heissem Wasser in gelben Flocken vom Smp. 156°, und ist in Weingeist und in heissem Wasser verhältnissmässig leicht löslich, wodurch es sich von den Osazonen aller natürlich vorkommenden Hexosen scharf unterscheidet; nach LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN (R. 19, 7) enthalten 10 ccm gesättigter Lösung in Wasser von 100°, und in Alkohol und Methylalkohol von 17°, je 24, 172 und 140 mg der Verbindung. Die Lösung in absolutem Methylalkohol zeigt für $c = 0,4$ $\alpha_D = 46°$.

I. Die inactive Gulose (i-Gulose).

Die i-Gulose erhielten FISCHER und CURTISS (B. 25, 1025) durch Reduction des Laktones der i-Gulonsäure (s. diese) mittelst Natriumamalgam als farblosen Syrup; es ist jedoch fraglich, ob sie ein blosses Gemenge, oder eine wirkliche racemische Verbindung ihrer Componenten, der d- und l-Gulose, ist.

Die i-Gulonsäure, $C_6H_{12}O_7$, wird dargestellt, indem man die Lösung gleicher Theile des d- und l-Gulonsäurelaktones mit Calciumcarbonat kocht, das Filtrat concentrirt, einen kleinen Theil des hierbei ausgeschiedenen Gummis in drei Theilen Wassers löst, die erwärmte Flüssigkeit mit Alkohol bis zur bleibenden Fällung versetzt, den ausgeschiedenen Gummi andauernd reibt, wodurch er krystallinisch wird, mit Hülfe der so gereinigten Substanz auch deren Rest zur Krystallisation bringt, und drei- bis viermal aus heissem Wasser umkrystallisirt. Das reine Calciumsalz, $(C_6H_{11}O_7)_2 . Ca$, bildet feine, concentrisch gruppirte Nadeln, enthält 12 Proc. Krystallwasser, die bei 108° entweichen, und löst sich trocken in 62,5 Theilen Wassers von 18° C. Das Hydrazid, $C_6H_{11}O_6 . N_2H_2 . C_6H_5$, scheidet sich nach einstündigem Kochen, beim Erkalten der Lösung, als Brei gelber Nadeln aus, krystallisirt aus heissem Alkohol in Rosetten feiner Nadeln vom Smp. 153 bis 155°, und ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich, und ziemlich löslich in heissem Alkohol.

Das i-Gulonsäure-Lakton, $C_6H_{10}O_6$, krystallisirt aus einer wässerigen Lösung gleicher Theile d- und l-Gulonsäurelaktones in Prismen vom Smp. 160°; die Krystalle sind jedoch nur ein mechanisches Gemenge der Componenten, die sich vermöge der Krystallform leicht aussuchen und trennen lassen, und, zu gleichen Theilen in fein gepulvertem Zustande gemischt, ebenfalls bei 160° schmelzen. Das i-Lakton gehört also zur zweiten der oben erwähnten VAN 'T HOFF'schen Classen inactiver asymmetrischer Substanzen. Die Salze der i-Gulonsäure sind aber einheitlicher Natur, und von denen der d- und l-Gulonsäure verschieden.

i-Gulonsäure-Phenyl-Hydrazon, $C_6H_{12}O_6 . N_2H_2 . C_6H_5$, scheidet sich schon in der Kälte in farblosen Nadeln vom Smp. 143° aus, die sich in kaltem Wasser kaum, in heissem Alkohol nur wenig lösen.

i-Gulose-Phenyl-Osazon, $C_6H_{10}O_4(N_2H . C_6H_5)_2$, fällt

beim längeren Kochen als ein dunkles Oel aus, erstarrt aber rasch, nnd krystallisirt aus seiner concentrirten Lösung in viel warmem Essigester in Gestalt kleiner, gelber Nadeln vom Smp. 157 bis 159°, die sich in heissem Wasser nur wenig lösen.

i-Gulose-Bromphenyl-Osazon entsteht beim Kochen einer weingeistigen Lösung von i-Gulose mit essigsaurem Bromphenylhydrazin als bald erstarrendes Oel, und krystallisirt aus heissem Essigester in feinen Nadeln, die, rasch erhitzt, bei 180 bis 183° unter Zersetzung schmelzen.

K. Die Rechts-Idose (d-Idose).

Die d-Idose, $C_6H_{12}O_6$, wurde zuerst von FISCHER (B. 27, 3203) und später von FISCHER und FAY (B. 28, 1981) durch Reduction des Laktones der d-Idonsäure dargestellt, die man durch Erhitzen der isomeren d-Gulonsäure mit Pyridin auf 140° erhält, wobei theilweise Umlagerung eintritt. Nach LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN (R. 19, 1) entsteht sie auch bei der Einwirkung kleiner Mengen Alkali auf d-Gulose und d-Sorbinose (s. diese), die eine gegenseitige theilweise Umlagerung dieser Zuckerarten in einander veranlasst.

Die d-Idose ist ein weisser Syrup, und der alkoholischen Gährung nicht fähig; ihre Constitution ist $CH_2OH.(CHOH)_4.COH$, ihre Configuration nach FISCHER (B. 27, 3213)

```
      COH
       |
   H—C—OH
       |
  HO—C—H
       |
   H—C—OH
       |
  HO—C—H
       |
      CH2OH.
```

Die Reduction der d-Idose führt zum d-Idit, den LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN auch (neben d-Sorbit) bei der Reduction der d-Sorbinose erhielten, jedoch nur in syrupösem Zustande. Der Tribenzal-d-Idit krystallisirt jedoch, und gleicht nach FISCHER und FAY völlig der analogen Verbindung des l-Idites (s. unten); ebenso krystallisirt der Diformal-d-Idit, $C_8H_{14}O_6$, in schönen Nadeln vom Smp. 262°; er ist in heissem

Alkohol schwer, in Chloroform ziemlich leicht löslich, und zeigt in letzterer Lösung für $c = 0{,}2$ $\alpha_D = -8^0$ (VAN EKENSTEIN, R. 19, 1 und 180).

Die d-Idonsäure gewannen FISCHER und FAY durch Erhitzen von d-Gulonsäure mit Pyridin auf 140° als farblosen, stark sauren, aus einer Mischung von Säure und Lakton bestehenden, rechtsdrehenden Syrup. Sie bildet eine Reihe in Wasser löslicher Verbindungen, ein in Wasser unlösliches Bleisalz, und ein schön krystallisirtes Doppelsalz $(C_6H_{11}O_7)_2Cd + CdBr_2 + H_2O$, das dem analogen xylonsauren Salze von BERTRAND (Bl. III, 5, 556) sehr ähnlich ist, und in wässeriger Lösung für $c = 10{,}6$ $\alpha_D^{20} = +3{,}41^0$ zeigt; auch das Brucinsalz ist schön krystallisirt, und schmilzt, rasch erhitzt, bei 185 bis 190° unter starker Gasentwickelung.

Die d-Idozuckersäure ist ein farbloser, stark saurer, eine specifische Drehung von über $+100^0$ zeigender Syrup; das Blei- und das Calciumsalz sind in Wasser schwer löslich, das Salz $C_6H_8CuO_8 + 2H_2O$ bildet schöne bläuliche Krystalle, die ganz jenen des l-idozuckersauren Kupfers gleichen (s. unten), und das Nämliche gilt für die schön krystallisirende Brucinverbindung.

Eine der Glykuronsäure analoge d-Iduronsäure, $COH.(CHOH)_4.COOH$, ist noch nicht bekannt; nach dem Verfahren von SALKOWSKI und NEUBERG (H. 37, 464) muss sie sich durch Fäulnissbacterien, wie die Glykuronsäure, in Kohlensäure und l-Xylose spalten lassen, also in den Antipoden jener Pentose (der d-Xylose), aus der d-Idose durch Anlagerung von Blausäure jedenfalls synthetisch gewonnen werden kann.

Das d-Idose-Phenyl-Osazon ist identisch mit dem d-Gulosazon und dem d-Sorbinosazon (LOBRY DE BRUYN, a. a. O.).

L. Die Links-Idose (l-Idose).

Die l-Idose, $C_6H_{12}O_6$, gewann zuerst FISCHER (B. 27, 3194 und 3203) aus dem Laktone der l-Idonsäure (s. diese), die bei der Anlagerung von Blausäure an Xylose neben l-Gulonsäure entsteht, und aus dieser auch durch Umlagerung mittelst Pyridin erhalten werden kann, jedoch nur zu einem gewissen Theile, da die Reaction auch umkehrbar ist. Unter dem Einflusse verdünnter Alkalien kann sich, in der schon wiederholt besprochenen Weise,

auch l-Idose aus l-Gulose und l-Sorbinose bilden, und umgekehrt auch wieder theilweise in diese Zuckerarten übergehen.

l-Idose verbleibt bei der Reduction des l-Idonsäure-Lakton-haltigen Syrupes in eiskalter wässeriger zehnprocentiger Lösung mit zehn Theilen 2,5procentigem Natriumamalgam als farblose, nicht gährungsfähige Masse; ihre Constitution ist $CH_2OH.(CHOH)_4.COH$, ihre Configuration giebt FISCHER (B. 27, 3213) durch nachstehendes Bild wieder:

```
       COH
        |
  HO—C—H
        |
   H—C—OH
        |
  HO—C—H
        |
   H—C—OH
        |
       CH2OH.
```

Die Reduction der l-Idose oder des l-Idonsäure-Laktones ergiebt leicht und rasch l-Idit, $C_6H_{14}O_6$, den LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN auch bei der Reduction der l-Sorbinose (s. diese) neben l-Sorbit entstehen sahen (R. 19, 1 und 180; Z. 50, 513), und in weissen, harten, sehr hygroskopischen Krystallen erhielten; seine 0,5procentige, mit molybdänsaurem Ammoniak nach der Vorschrift von GERNEZ versetzte Lösung zeigt $\alpha_D = +107^0$, und auf Zusatz von 2 ccm n-Schwefelsäure zu 25 ccm dieser Lösung $\alpha_D = +37^0$. Schüttelt man einen Theil des Idit-haltigen Syrupes mit zwei Theilen Benzaldehyd und zwei Theilen Salzsäure vom specifischen Gewichte 1,19, lässt die sofort erstarrende Masse zwölf Stunden stehen, wäscht sie mit kaltem Wasser, Alkohol und Aether, und krystallisirt sie aus 120 Theilen warmen Acetons um, so erhält man Tribenzal-l-Idit, $C_6H_8O_6(CH.C_6H_5)_3$. Er bildet lange, farblose Nadeln, die bei 215° sintern, und bei 219 bis 223° schmelzen, löst sich nicht in Wasser, kaum in heissem Alkohol und Aether, und etwas in warmem Chloroform, Benzol und Aceton; 10 ccm bei 16 bis 18° gesättigter Lösungen in Alkohol, Chloroform und Aceton enthalten 5, 17 und 47 mg der Verbindung (LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN, R. 18, 151); in $^1/_4$- bis $^1/_2$procentiger Aceton-Lösung zeigt diese $\alpha_D = -6^0$. Durch zweistündiges Erhitzen mit 20 Theilen n-Schwefelsäure wird sie glatt in ihre Componenten zerlegt.

Die nämlichen Autoren gewannen auch den Diformal-l-Idit, $C_8H_{14}O_6$, in schönen Krystallen vom Smp. 262°; in Chloroform-Lösung zeigt er für $c = 0{,}2$ $\alpha_D = +8°$.

l-Idonsäure stellten FISCHER und FAY durch Anlagerung von Blausäure an l-Xylose dar. Man entfernt die gleichzeitig entstehende l-Gulonsäure durch wiederholtes Krystallisirenlassen ihres Laktones, verdampft die Mutterlauge zum Syrupe, löst diesen in zehn Theilen Wassers, kocht zehn Minuten mit Knochenkohle, setzt zum heissen Filtrate $2^1/_2$ Theile Brucin, kühlt stark ab, und concentrirt im Wasserbade; den verbleibenden dicken Syrup reibt man sogleich mit viel Alkohol an, der das überschüssige Brucin löst, das Brucinsalz aber krystallinisch ausfällt. Nun filtrirt man, kocht mehrmals gründlich mit einigen Volumen absoluten Alkohols, und sodann längere Zeit rückfliessend mit 200 Theilen Methylalkohol aus, und concentrirt die Flüssigkeit auf $^1/_4$ ihres Volumens, worauf binnen 24 Stunden das Brucinsalz rein auskrystallisirt. Man löst davon 12 Theile in 50 Theilen heissen Wassers, setzt eine concentrirte Lösung von zehn Theilen krystallisirtem Barythydrat zu, kühlt in Eiswasser, wobei das anfangs ölig ausgeschiedene Brucin krystallisirt, bringt das Filtrat zur Trockne, befreit den gepulverten Rückstand durch Auskochen mit absolutem Alkohol von Resten Brucins, löst ihn in Wasser, fällt das Baryum quantitativ aus, und concentrirt das mit Knochenkohle entfärbte Filtrat im Wasserbade. Es verbleibt ein aus der freien l-Idonsäure und l-Idonsäure-Lakton bestehender Syrup (etwa 22 Proc. der angewandten Xylose betragend); er schmeckt stark sauer, löst sich leicht in Wasser, schwer in absolutem Alkohol, gar nicht in Aether, und zeigt, wenn man 0,5 g in 3,5 ccm Wasser gelöst im 100 mm-Rohre beobachtet, die Drehung $-5{,}2°$; bei dreistündigem Erhitzen mit vier Theilen Wasser und 0,75 Theilen Pyridin auf 140° ergiebt er viel l-Gulonsäure, doch ist die Reaction begrenzt, da sie auch in umgekehrter Richtung verläuft.

Das Calcium-, Baryum-, Cadmium- und Blei-Salz sind amorph und in Wasser leicht löslich. Ein charakteristisches, der analogen l-Xylonsäure-Verbindung sehr ähnliches Doppelsalz $(C_6H_{11}O_7)_2 . Cd + CdBr_2 + H_2O$ krystallisirt, wenn man einen Theil Idonsäure mit einem Theile Cadmiumoxydhydrat und 20 Theilen Wasser 15 Minuten kocht, die heisse Lösung mit Kohlensäure behandelt, das Filtrat unter Zusatz der berechneten Menge Bromcadmium zum Syrupe concentrirt, den Rückstand in wenig heissem Wasser löst, und die Lösung verdunstet oder mit etwas Alkohol

versetzt; es bildet feine farblose Nadeln, giebt das Krystallwasser bei 100° ab, färbt sich bei 190° gelbbraun, schmilzt, rasch erhitzt, bei 205° unter Gasentwickelung, löst sich in einem Theile heissen Wassers, und zeigt für $c = 10{,}56$ $\alpha_D^{20} = -3{,}25°$. Ein weisses, basisches Bleisalz der l-Idonsäure, das wegen seiner völligen Unlöslichkeit zur Abscheidung dieser Säure sehr geeignet ist, fällt aus ihren Lösungen auf Zusatz doppelt-basischen Bleiacetates aus. Das l-idonsaure Brucin krystallisirt aus siedendem Methylalkohol (von dem es 200 Theile zur Lösung bedarf) in farblosen Prismen oder kugeligen Aggregaten länglicher Blättchen, schmilzt, rasch erhitzt, bei 180 bis 185° unter Zersetzung, und löst sich leicht in Wasser, kaum aber in absolutem Alkohol. Das l-Idonsäure-Phenylhydrazid wurde bisher nur als amorphe, weisse, leicht in Wasser, schwer in heissem absolutem Alkohol lösliche Masse erhalten.

Dibenzal-l-Idonsäure, $C_6H_8O_7(CH.C_6H_5)_2$, krystallisirt nach Lobry de Bruyn und van Ekenstein (R. 18, 305; Z. 49, 960) aus heissem Methylalkohol in weissen Nadeln vom Smp. 215°; 10 ccm bei 16 bis 18° gesättigter Lösungen in Wasser, Alkohol und Methylalkohol enthalten je 25, 30 und 35 mg, und die methylalkoholische Lösung zeigt für $c = 0{,}4$ $\alpha_D = -5°$.

Diformal-l-Idonsäure, $C_8H_{12}O_7$, gewannen die nämlichen Forscher in weissen Krystallen vom Smp. 226°; die methylalkoholische Lösung zeigt für $c = 0{,}4$ $\alpha_D = -54°$ (R. 19, 181).

l-Idozuckersäure stellten Fischer und Fay dar, indem sie einen Theil Idonsäure-Syrup mit 1,5 Theilen Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1,2 24 Stunden auf 50° erwärmten, unter Wasserzusatz auf dem Wasserbade rasch zum Syrupe eindampften, dessen Lösung in 50 Theilen Wasser $^1/_2$ Stunde mit überschüssigem, reinem Calciumcarbonate kochten, mit Knochenkohle entfärbten, und das Filtrat erkalten liessen. Nach 12 Stunden filtrirt man das gelbliche Calciumsalz ab, concentrirt die Lauge auf $^1/_3$ ihres Volumens, und wiederholt, falls sie hierbei sauer wird, die Operation; 3,5 Theile des fein zerriebenen Calciumsalzes trägt man nun in eine heisse Lösung von zwei Theilen Oxalsäure in 45 Theilen Wasser ein, setzt, sobald der Niederschlag nur mehr aus feinkörnigem Calciumoxalate besteht, $2^1/_2$ Theile Calciumcarbonat zu, kocht, bis die Flüssigkeit neutral reagirt, und concentrirt sie nach dem Entfärben mit Knochenkohle auf die Hälfte ihres Volumens; das Calciumsalz scheidet sich dann als weisses krystallinisches Pulver ab, oder, bei allmählichem Ver-

dunsten, in Gestalt kugeliger Aggregate farbloser, sehr feiner Blättchen. Empfehlenswerther ist es noch, zwei Theile des gepulverten Calciumsalzes in eine heisse Lösung von fünf Theilen Kupfernitrat in 20 Theilen Wasser einzurühren, und die sofort filtrirte Flüssigkeit allmählich erkalten zu lassen; es krystallisirt hierbei das Kupfersalz $C_6H_8CuO_8 + 2H_2O$ in bläulichen mikroskopischen Würfeln und Säulen, die sich beim Stehen allmählich, beim Erhitzen auf 120° binnen sechs Stunden, unter Verlust des Krystallwassers, tiefblau färben. Zerlegt man seine heisse wässerige Lösung durch Schwefelwasserstoff, und concentrirt das durch Thierkohle entfärbte Filtrat, so verbleibt ein weisser, aus l-Idozuckersäure und ihrem Laktone bestehender Syrup, der für $c = 5$ ein $-100°$ übersteigendes Drehungsvermögen zeigt.

Eine krystallisirte Dibenzal-l-Idozuckersäure stellten Lobry de Bruyn und van Ekenstein dar (R. 19, 180); sie bildet weisse Nadeln vom Smp. 211°, zeigt in methylalkoholischer Lösung für $c = 0{,}4$ $\alpha_D = -27°$, und giebt syrupöse Alkalisalze.

Das l-Idose-Phenyl-Osazon ist mit dem l-Gulosazon und dem l-Sorbinosazon identisch.

M. Die inactive Idose (i-Idose).

Von dieser Zuckerart, sowie von der zugehörigen i-Idonsäure und i-Idozuckersäure hat Fischer bisher nur die Existenz angekündigt (B. 27, 3198).

N. Die Galaktose (Rechts-Galaktose, d-Galaktose).

1. Vorkommen und Entstehung; Darstellung; Formel; Synthese.

Vorkommen und Entstehung. Dass Galaktose in der Natur in Substanz vorkomme, ist zwar auf Grund einiger vorliegender Beobachtungen nicht unwahrscheinlich, jedoch auch noch nicht völlig mit wünschenswerther Sicherheit bewiesen; nach Kretzschmer (Chz. 12, 943) ist z. B. Galaktose, neben Milchzucker, im Molken, nach Passmore (C. 91, 575) neben Glykose und Fruktose im Eucalyptushonig, und nach Grüss (Bot. 20, 36) neben anderen Monosen vorübergehend in der Lösungszone des keimenden Dattel-Endosperms vorhanden.

In glykosidartiger Bindung findet sich Galaktose im Digitonin, einem Bestandtheile des käuflichen Digitalins, das durch sechs-

stündiges Kochen mit verdünnten Säuren, nicht aber unter dem Einflusse des Emulsins, in Digitogenin, Glykose, und Galaktose zerfällt (KILIANI, B. 23, 1555 und 24, 339; A. ph. 230, 261):

$$\underset{\text{Digitonin}}{C_{27}H_{44}O_{13}} + 2H_2O = \underset{\text{Digitogenin}}{C_{15}H_{24}O_3} + \underset{\text{Glykose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Galaktose}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Nach TOLLENS enthält auch das Hedera-Glykosid VERNET's (Bl. II, 35, 231) Galaktose, nach PERKIN (Pr. S. 17, 87) das Robinin, nach VOTOČEK und VONDRAČEK (Z. B. 27, 333) das Convallarin und das Convallamarin der Maiglöckchen, und nach SMITH (S. 73, 697), nicht aber nach PERKIN (Pr. S. 18, 58), das Myrticolorin, ein dem Quercitrin verwandter Stoff aus den Blättern von Eucalyptus macrorhyncha, der bei der Hydrolyse, gemäss der Gleichung $C_{27}H_{28}O_{16} + 3H_2O = C_{15}H_{10}O_7 + 2C_6H_{12}O_6$, in Quercetin und Galaktose zerfällt. Galaktose liefert ferner noch, neben d-Glykose und anderen Monosen, das Glykosid Vicin (RITTHAUSEN, B. 29, 2108), sowie das zu den Saponin-Substanzen gehörige Sapotoxin der levantinischen Seifenwurzel, das ähnliche Chamälerin einer amerikanischen Colchicum-Art (KRUSKAL, Dissert. 1890), und bis zu 27 Proc. die Quillajasäure (HOFFMANN, B. 36, 2731). Nach SCHMIDT (Chz. 27, 973) ist auch das oben erwähnte Robinin kein einfaches Glykosid der Galaktose, sondern ergiebt bei der Hydrolyse ausser dieser noch Rhamnose.

Galaktose entsteht ausserdem bei der Hydrolyse des Milchzuckers (s. diesen), und wurde hierbei zuerst von BOUCHARDAT, später von PASTEUR, ERDMANN, DUBRUNFAUT, und BERTHELOT als eigenthümliche Zuckerart erkannt; wie der Milchzucker selbst, so geben auch gewisse seiner Derivate, z. B. Laktobionsäure, Laktoson, Milchzucker-Carbonsäure (s. bei Milchzucker), bei der Hydrolyse Galaktose. Neben anderen Hexosen wird Galaktose auch bei der Hydrolyse einiger zusammengesetzter Zuckerarten gebildet, z. B. bei jener der Raffinose, Stachyose, Lupeose, Laktosinose, Rhamninose, Mannatriose, Mannatetrose u. s. f. (s. diese).

Angesichts des allgemeinen Vorhandenseins von Milchzucker in der Milch der Säugethiere, ist schon von DUBRUNFAUT und BERTHELOT, später von MÜNTZ (C. r. 102, 681) und LIPPMANN (Z. 39, 643) wiederholt darauf hingewiesen worden, dass Galaktose-liefernde Gruppen ein ebenso allgemeiner Bestandtheil der von den Thieren aufgenommenen pflanzlichen Nahrung sein müssten; auf Grund der Beobachtungen von FOURCROY (1791), LASSAIGNE (1824), und von GUÉRIN-VARRY (A. 4, 255), wonach

viele Pflanzenstoffe, Gummiarten, Gummiharze, Pflanzenschleime, und Pektinkörper, bei der Oxydation Schleimsäure geben, und gestützt auf die charakteristische Beziehung dieses Oxydationsproductes zur Galaktose, hat namentlich BERTHELOT schon 1860 für alle diese Fälle die Anwesenheit Galaktose-liefernder Gruppen, und die Möglichkeit, aus diesen Galaktose abzuspalten, als zweifellos hingestellt. Neuere Arbeiten haben BERTHELOT's Schlussfolgerungen im weitesten Maasse bestätigt, und eine ganze Anzahl sogen. Galaktane kennen gelehrt, anhydridartiger Körper, deren Hydrolyse theils Galaktose allein, theils Galaktose neben anderen Zuckerarten und Kohlenhydraten ergiebt; Natur und Beschaffenheit dieser Substanzen bedürfen noch gründlicher Erforschung, denn dass ihre Constitution keine einfache und gleichmässige ist, beweist schon ihr verschiedenes Verhalten gegen Reagentien, wie denn z. B. einige von ihnen schon beim Erwärmen mit Alkalien oder Ammoniak zerstört werden, andere aber selbst gegen kochendes Kali oder Natron äusserst widerstandsfähig sind, u. dergl. mehr (SALKOWSKI, H. 34, 162).

α-Galaktan. In dem Samen der Luzerne fand MÜNTZ (C. r. 94, 453) bis zu 42 Proc. einer gummiartigen Substanz, die er α-Galaktan nannte, und die nach MAXWELL (Am. 12, 26) auch in den Bohnen, nach LINDET (Bl. Ass. 20, 1223) in der rohen Gerste, und in weit grösserer Menge im Malze vorkommt; sie bildet, lufttrocken, weisse Knollen der Formel $C_6H_{10}O_5$, löst sich in Wasser langsam und unter Aufquellen zu einer klaren, klebrigen Flüssigkeit, die durch starken Alkohol und durch Bleiessig, nicht aber durch Bleizucker gefällt wird, zeigt die Drehung $\alpha_j = +84{,}6^\circ$, giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure, wird durch Pankreatin und Ptyalin nicht verändert, durch andauerndes Kochen mit verdünnten Säuren aber in Galaktose übergeführt. Neben dieser entsteht in geringer Menge noch eine andere Zuckerart, die sich aber, da sie nicht krystallisirte, der Untersuchung entzog; LINDET erklärt sie für d-Fruktose.

β-Galaktan. Mit diesem Namen, den man, vor Erkennung ihrer wahren Natur, für die Lupeose gebrauchte (s. diese), kann man gegenwärtig zweckmässigerweise das von WINTER (D. Z. 15, 538) und von PRINSEN-GEERLIGS (Chz. 21, R. 150) in gewissen Producten der Rohrzuckerindustrie aufgefundene Galaktan bezeichnen; es ist gelblich, in Wasser langsam löslich, in getrocknetem Zustande jedoch unlöslich, löst sich nicht in Alkohol, giebt bei der Oxydation Schleimsäure, und bei der Hydrolyse Galaktose.

γ-Galaktan. Diesen Stoff, den in Folge seines hohen Drehungsvermögens bereits RIETSCHEL (D. Z. 10, 1440), sowie später auch wohl COLLIGNON und BEAUDET (Bl. Ass. 9, 179) bemerkt hatten, isolirte LIPPMANN (B. 20, 1001; Z. 36, 259; 37, 468; 38, 1252) aus den Absüsswässern des Kalkschlammes, der bei der Verarbeitung unreifer Rüben entstand, und reinigte ihn nach den von SCHEIBLER für das Dextran gegebenen Vorschriften. Das γ-Galaktan ist ursprünglich in kaltem Wasser, Alkohol, und Zuckerwasser unlöslich, löst sich aber in siedender Kalkmilch, und kann durch Salzsäure wieder gefällt werden; in wasserhaltigem Zustande löst es sich dann in kaltem und heissem Wasser, in wasserfreiem jedoch nur in heissem, während es in kaltem nur langsam aufquillt, in keinem Falle jedoch Neigung zum Gelatiniren zeigt. Wasserfreies γ-Galaktan hat die Formel $C_6H_{10}O_5$, ist eine weisse, spröde Masse von muschligem Bruche, zeigt für $c = 10$ bei 20° C. $\alpha_D = +238^0$, wirkt nicht reducirend, wird durch Kochen mit überschüssiger Strontianhydrat-Lösung, sowie (aber nur aus concentrirter Lösung) durch Bleiessig gefällt, giebt bei der Oxydation nur Schleimsäure, und bei der Hydrolyse nur Galaktose. Aus 300 Litern Absüsswässern wurden 30 g γ-Galaktan erhalten; vielleicht steht es in näherer Beziehung zu der hochdrehenden Substanz (einem Galakto-Araban?), die SCHEIBLER (N. Z. 3, 341), sowie TOLLENS (Z. 30, 513; 35, 481) in dem Rückstande beobachteten, der bei der Extraction von Rüben nach SCHEIBLER's Alkohol-Methode hinterbleibt, und aus der LIPPMANN durch Oxydation Schleimsäure erhielt.

δ-Galaktan. TOLLENS bezeichnet mit diesem Namen die früher Gelose genannte Substanz, die zuerst PAYEN (C. r. 49, 521) aus dem sogen. Agar-Agar, dem Gallertstoffe des Chinamooses (Sphaerococcus lichenoides), isolirte. Sie hat, nach BAUER (J. pr. II, 30, 283), die Formel $C_6H_{10}O_5$, ist unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Säuren, und Alkalien, löst sich in heissem angesäuertem Wasser, wobei sie anfangs Linksdrehung, nach längerem Erwärmen aber Rechtsdrehung zeigt, und bildet, noch in 500 Theilen siedendem Wasser gelöst, beim Erkalten eine feste gelatinöse Masse; Salze verzögern nach LEVITES (Chz. 25, 1130) das Gelatiniren, indem sie die Erreichung des Sättigungspunktes, an den die Entstehung einer Gallerte gebunden ist, hinausrücken; Zuckerzusätze beschleunigen es, erhöhen aber die erforderliche Temperatur (Z. ang. 1902, 547). Die Hydrolyse, die nach GRAN (Chz. 26, R. 358) auch durch die

Enzyme gewisser Bacterien erfolgt, liefert nach BAUER Galaktose. Vermuthlich ist δ-Galaktan auch im sogen. Ceylonmoose (Fucus amylaceus) enthalten, das nach GREENISH (A. ph. III, 20, 241) dem Chinamoose in jeder Hinsicht gleicht, und bei der Hydrolyse ebenfalls Galaktose ergiebt (KOCH, Russ. Zeitschr. Pharm. 25, 619).

Aehnliche Galaktane nicht näher erforschter Natur sind auch enthalten: in der Gallerte des Caragheenmooses (HAEDICKE, BAUER und TOLLENS, Z. 37, 24); im Schleime der Alge Porphyria laciniata (TOLLENS und OSHIMA, B. 34, 1422), in den Flechten Cetraria islandica, Cetraria nivalis und Cladonia rhangiferina (NILSON, C. 93b, 942), aus denen, nach LEUCHS, KIRCHHOFF schon 1811 durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure einen Zucker gewann; im Gummi der Hefe (SCHÜTZENBERGER, B. 7, 192); im Weingummi (MAUMENÉ, Bl. III, 9, 138; NIVIÈRE und HUBERT, C. r. 121, 360); im Schleime von Bac. lactis aërogenes (EMMERLING, B. 33, 2477); im Samen der Melone (FORTI, C. 90b, 582), der Mistel (MÜNTZ, A. ch. VI, 10, 566), und des Paprikas (BITTO, C. 95b, 932); in den Getreidearten (GIRARD, C. r. 124, 876); in der Flachsfaser (CROSS und BEVAN, N. 60, 280); im Kiefernholze (SELIWANOFF, C. 89, 549); in der Sulfitcellulose-Lauge (TOLLENS, WELD und LINDSAY, B. 23, 2990; GOLDSCHMIDT, Z. ang. 1898, 792); u. s. f. Der Weingummi ist nach NIVIÈRE und HUBERT eine weisse, in Wasser lösliche, in Alkohol unlösliche Masse dextrinartiger Natur, zeigt $\alpha_D = +23^0$, liefert bei der Oxydation bis 75 Proc. Schleimsäure, giebt mit den Erdalkalien und Schwermetallen in Alkohol unlösliche Verbindungen, wird durch Eisenchlorid in Gegenwart von Calciumcarbonat und Weingeist ausgefällt, und vermag nicht unbedeutende Mengen Calciumphosphat in Lösung zu halten. Den Gummi aus dem Schleime von Bac. lactis aërogenes beschreibt EMMERLING als weisses Pulver von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$, das mit Wasser zu einer schleimigen Lösung aufquillt, in Alkohol unlöslich ist, nicht reducirend wirkt, und bei der Oxydation Schleimsäure, bei der Hydrolyse Galaktose liefert.

p-Galaktan, richtiger p-Galakto-Araban, bildet, neben anderen Galaktanen und verwandten Substanzen, einen vorwiegenden Bestandtheil der für die Keimung bestimmten Reservestoffe, die in den verdickten Wandungen der Zellen vieler Cotyledonen, bezw. in den Verdickungsschichten der Endospermzellen zahlreicher Pflanzensamen abgelagert, und während der Keimung

durch einen von GRÜSS (Bot. 12, 60) als „Alloiosis“ bezeichneten Vorgang, der wesentlich auf hydrolytischer Thätigkeit gewisser Enzyme zu beruhen scheint, wieder verbraucht und meist völlig aufgezehrt werden (SCHULZE, Bot. 14, 66; H. 21, 392). So z. B. enthalten p-Galakto-Araban: die Samen von gelben und blauen Lupinen, Bohnen, Ackerbohnen, Sojabohnen, Erbsen, Wicken, Kressen, Päonien und Balsaminen, die Palmkerne, Dattelkerne, Cocosnüsse, Kaffeebohnen, u. s. f. (SCHULZE, B. 22, 1192 und 24, 2277; SCHULZE, STEIGER und MAXWELL, H. 14, 227; BERTRAND, Chz. 16, 1156; MAXWELL, L. V. 36, 15 und Am. 12, 51 und 265; LIÉNARD, C. r. 135, 593), ferner die jungen Klee- und Lupinenpflanzen (SCHULZE, B. 24, 2277 und H. 19, 38), sowie die jungen Rothklee- und Luzernenpflanzen (SCHULZE und STEIGER, L. V. 36, 9), die Cotyledonen von Lupinus luteus und angustifolius (SCHULZE, H. 21, 392), die Samen von Aucuba japonica (CHAMPENOIS, C. r. 133, 885), u. s. f.

Ueber die Mengen, in denen das p-Galakto-Araban auftritt, liegen einige Bestimmungen von SCHULZE (B. 22, 1192; H. 14, 227), sowie von SCHULZE und STEIGER (L. V. 39, 269) vor; neben wechselnden Mengen Rohrzucker und Lupeose enthalten hiernach: Wicke, Erbse, Sojabohne und Ackerbohne 15 bis 20 Proc.; entschälte Samen von Lupinen, Erbsen, Bohnen, und Wicken 8,76, 18,66, 6,82, und 7,36 Proc.; ungeschälte Samen gelber Lupinen 11 Proc.; entschälte Samen 8 bis 10 Proc., und Samenschalen 17 Proc.

Zur Darstellung des p-Galakto-Arabans zieht man die Zellmembranen der Lupinensamen oder Sojabohnen der Reihe nach mit Wasser, Alkohol, Aether, und Kalilauge von 0,2 Proc. aus, und erhält es so als weisse bis gelbliche, feste, in Wasser, Alkohol, Aether, und Kupferoxydammoniak unlösliche, in heisser Kalilauge von 2 Proc. leicht lösliche, und daraus durch Alkohol in Gestalt einer gelblichen, in Wasser schleimig aufquellenden Kaliumverbindung fällbare Masse. Beim Acetyliren entsteht ein amorphes Triacetat, das sich bei 225°, ohne zu schmelzen, zersetzt, und in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist; die Oxydation des p-Galakto-Arabans ergiebt Schleimsäure. Die Einwirkung von Diastase, sowie das Kochen mit Wasser unter Druck verändern es nicht, hingegen bewirken kalte Salzsäure von 10 Proc. und heisse zehnprocentige Weinsäurelösung langsam, heisse verdünnte Mineralsäuren rasch Hydrolyse, als deren Producte sich Galaktose und viel Arabinose erweisen; schon bei einstündigem

Erhitzen mit Salzsäure von 1 Proc. entstehen z. B. 35 Proc. Galaktose (SCHULZE und STEIGER, B. 20, 290; STEIGER, H. 14, 237; SCHULZE, H. 16, 386; L. V. 41, 207; B. 24, 2277; Bot. 7, 355).

Aus dem Samen von Lupinus hirsutus gewannen SCHULZE und CASTORO (H. 37, 40) ein p-Galakto-Araban als weisses, stärkeähnliches Pulver; es enthielt 53,4 Proc. Galaktan, wurde durch zweiprocentige Schwefelsäure und Salzsäure, sowie durch Magensaft leicht verzuckert, und durch Diastase, Takadiastase, und Ptyalin energisch, durch Pankreatin allmählich hydrolysirt.

Galakto-Araban, $C_{11}H_{20}O_{10}$, beobachtete LIPPMANN (B. 23, 3564; Z. 41, 182) als gummiähnliche, bei längerem Liegen unreifer Rüben an einem warmen und trockenen Orte ausgequollene Masse; es ist fast weiss, amorph, hart und spröde, durchscheinend, ohne Geruch und Geschmack, und unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol. Beim Kochen mit Alkalien geht es langsam in Lösung, und kann aus der neutralisirten Flüssigkeit durch Alkohol wieder abgeschieden werden; frisch gefällt giebt es mit Wasser unter Aufquellen eine rechtsdrehende Lösung. Beim Kochen mit Säuren liefert es Furol, bei der Oxydation Schleimsäure, und zerfällt bei der Hydrolyse, gemäss der Gleichung

$$C_{11}H_{20}O_{10} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_5H_{10}O_5,$$

in Galaktose und Arabinose.

Aehnliche, leicht hydrolysirbare Galakto-Arabane scheinen auch vorhanden zu sein: in manchen Sorten arabischen Gummis (MARTINA, C. 94, 822), im Gummi von Acacia decurrens (STONE, Am. 17, 196), von Gravillea robusta (ROESER und PUAUX, C. 99b, 1023), und von Khaya senegalensis (DELACROIX, C. r. 137, 728); in den Früchten des Wasserfenchels (CHAMPENOIS, J. ph. VI, 14, 228); im Schleime von Sterculia platanifolia, Oenothera Jacquini, und Kadzura japonica (YOSHIMURA, C. 96, 46); im Schleime verschiedener Flechten (ESCOMBE, Chz. 20, R. 299); im Schleime mancher Bacillen, u. s. f. So z. B. scheidet ein von SCHARDINGER (Chz. 26, R. 54) aus einem Trinkwasser isolirter, dem Bac. lactis aërogenes verwandter Bacillus bei der Vergährung zuckerhaltiger Flüssigkeiten ein Galakto-Araban aus, das mit Wasser schleimige gelatinirende Lösungen liefert, optisch-inactiv ist, nicht reducirend wirkt, bei der Hydrolyse Arabinose und Galaktose, und bei der Oxydation viel Schleimsäure ergiebt. Quantitative Angaben liegen nur in geringer Zahl vor; nach HAUERS und TOLLENS (B. 36, 3310) enthält z. B. ostafrikanischer Gummi 22,6 Proc. Galaktan, La Plata-Gummi aber nur 0,62 Proc.

Möglicher Weise entsteht bei der Hydrolyse der Galakto-Arabane **primär** ein Disaccharid, das ein Analogon der Galakto-Arabinose wäre (s. diese), die RUFF und OLLENDORF (B. 33, 1806) aus Laktobionsäure erhielten, und deren Hydrolyse gleiche Theile d-Galaktose und d-Arabinose liefert; bei anderen gepaarten Galaktanen ist ein ähnlicher Sachverhalt gleichfalls nicht ausgeschlossen.

Galakto-Xylan, $C_{11}H_{20}O_{10}$, findet sich in Weizen, Gerste und Malz als gummiartige, wasserlösliche Masse, die einen wesentlichen Bestandtheil der sogenannten Stickstoff-freien Extractstoffe der Cerealien ausmacht, und bei der Hydrolyse, der Gleichung

$$C_{11}H_{20}O_{10} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_5H_{10}O_5$$

entsprechend, Galaktose und Xylose liefert (LINTNER und DÜLL, Z. ang. 1891, 538; DÜLL, Chz. 17, 68; MUNSCHE, C. 94b, 301). Die Hydrolyse erfolgt jedoch nur langsam, und ausserordentlich viel schwieriger als z. B. die der Stärke (AMTHOR, C. 94, 933).

Manche Rohrzucker-Melassen scheinen ebenfalls bedeutende Mengen (bis 30 Proc.) Galakto-Xylan zu enthalten, das nach PRINSEN-GEERLIGS vielleicht in Zusammenhang mit den Pektinstoffen steht (Chz. 21, R. 150); nähere Untersuchungen fehlen jedoch noch.

Möglicher Weise bildet Galakto-Xylan auch einen Bestandtheil des in gewissen Sorten Traganth vorkommenden Bassorins, das HILGER und DREYFUS anfangs für ein Galakto-Araban, $C_{11}H_{20}O_{10}$, erklärten (Chz. 23, 854), während sie später fanden, dass es kein Araban enthalte (B. 33, 1178), und durch Alkali in eine eigenthümliche, bisher nur mangelhaft charakterisirte Substanz, das Oxybassorin, $(C_{11}H_{20}O_{10})_2 . O$, übergeführt werde. Wie sich dieses Bassorin zu dem, von O'SULLIVAN (Pr. S. 17, 156) aus einigen (anderen?) Tragantharten isolirten, und ebenfalls als Bassorin bezeichneten Stoffe verhalte, steht noch dahin; letzterer soll, wie bereits erwähnt, bei der Hydrolyse Traganthose (= Fucose?), Xylose, und Bassorinsäure liefern, enthielte also (falls nicht diese Säure solche noch abspalten kann) überhaupt keine Galaktose. Nach früheren Untersuchungen von GUÉRIN-VARRY (A. ch. II, 51, 522), OGLE (Chz. 13, R. 224), und POHL (H. 14, 151), ist zwar zweifellos im Traganth, neben einem ganz specifischen Gummi, auch ein bei der Oxydation Schleimsäure liefernder, also Galaktose enthaltender, vorhanden; da aber im Handel zahlreiche verschiedene Traganthsorten vorkommen, lassen sich diese Wider-

sprüche leicht begreifen, und können ohne weitere neue Untersuchungen nicht gelöst werden.

Galakto-Mannan bildet, wie bereits bei Besprechung der Mannose erwähnt wurde, einen Bestandtheil mancher Hemicellulosen und vielleicht auch Cellulosen; es findet sich in den Früchten des Kaffeebaumes und der Cocospalme (SCHULZE, B. 23, 2579), des Johannisbrotes (BOURQUELOT und HÉRISSEY, C. r. 129, 228 und 391), der Aucuba japonica (CHAMPENOIS, Chz. 25, 1115), und verschiedener Strychnosarten (BAKER und POPE, C. 1900, 848; BOURQUELOT und LAURENT, C. r. 130, 1411). Besonders reichliche Mengen enthält das sogenannte Horneiweiss der Früchte von Strychnos Ignatii, dessen Hydrolyse etwa 50 Proc. Galaktose von solcher Reinheit ergiebt, dass sie in der Regel ohne weiteres krystallisirt.

Amyloid. Ein, den beschriebenen Stoffen ähnlicher, jedoch noch zusammengesetzter Körper, scheint das u. a. in den Samen der Kressen, Päonien, und Balsaminen enthaltene, sogenannte pflanzliche Amyloid zu sein, das nicht, wie TRÉCUL (C. r. 47, 687) glaubte, der Glykose und den Cellulosen nahesteht, sondern vielmehr der Galaktose und den Hemicellulosen. Aus den, mit Aether, Weingeist, verdünntem Ammoniak, und kalter Natronlauge von 1 Proc. völlig extrahirten Pflanzensamen zieht man es durch Erhitzen im Dampftopfe bei drei bis vier Atmosphären aus, und reinigt es durch wiederholtes Fällen mit Alkohol; es bildet dann eine farblose, durchsichtige, höchst voluminöse, in kaltem Wasser unlösliche, in Kupferoxydammoniak lösliche Gallerte, die in heissem Wasser schleimig aufquillt, aus der wässerigen Lösung durch Natrium-, Ammonium- und Magnesium-Sulfat oder -Phosphat gefällt wird, die Drehung $\alpha_D = +93{,}5^0$ zeigt, und sich mit Jod schön blau färbt, welche (sehr empfindliche) Färbung beim Erhitzen verschwindet, beim Erkalten aber zurückkehrt. Das Amyloid wirkt nicht reducirend, giebt beim Kochen mit Salzsäure Furol, bei der Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure und etwas Trioxyglutarsäure, und wird durch Kochen mit Wasser unter Druck, sowie durch die Einwirkung von Diastase nicht verändert; die Hydrolyse mit Schwefelsäure von 2,5 Proc. liefert Galaktose, Glykose und Xylose, dagegen weder Mannose noch Arabinose, und zwar lässt sich die Galaktose leicht krystallisirt erhalten (WINTERSTEIN, B. 25, 1273 und H. 17, 353; REISS, B. 24, 1842 und L. J. 18, 761). Nach SCHULZE (H. 19, 38) bilden Cellulose, Hemicellulosen, schleimgebende Zellbestandtheile, und

Amyloid, eine Reihe chemisch verwandter Substanzen, deren einzelne Glieder jedoch zweifellos noch durch eine Anzahl bisher nicht näher erforschter Zwischenformen verknüpft sein dürften.

Galaktose, d-Glykose, und d-Mannose soll ein Stoff dieser Art liefern, der nach GRÜSS (C. 97b, 665) in den Verdickungsschichten der keimenden Dattel auftritt, und durch die in dieser vorkommenden Enzyme, aber auch durch Malzdiastase, unschwer hydrolysirt wird; Galaktose, d-Glykose, und d-Fruktose will SEBOR aus dem Schleime gewisser Sorten Caragheen-Moos (Chondrus crispus, eine Algenart) gewonnen haben, dessen Einheitlichkeit er aber selbst als fraglich bezeichnet (Z. B. 25, 94).

Eine Substanz noch nicht erforschter Natur ist der von RITTHAUSEN (B. 29, 896) aus gepulverten gelben Lupinen durch Ausziehen mit 80procentigem Alkohol in sehr kleiner Menge (1 Proc.) gewonnene Galaktit, $C_9H_{18}O_7$. Er krystallisirt aus Wasser in rhombisch-hemiëdrischen Tafeln vom Axenverhältnisse $a:b:c = 0{,}5068:1:0{,}7332$, aus Alkohol-Aether in farblosen, dünnen, regelmässig sechseckigen Blättchen vom Smp. 142°, und ist geschmacklos, leicht löslich in Wasser, Weingeist und absolutem Alkohol, unlöslich in Aether, und optisch-inactiv; bei halbstündigem Kochen mit fünf Theilen fünfprocentiger Schwefelsäure liefert er über 60 Proc. Galaktose.

Aus arabischem Gummi erhielt bereits GUÉRIN-VARRY (A. 4, 255) bei der Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure, und KILIANI (B. 13, 2304; 15, 34), CLAËSSON (B. 14, 1270), sowie HAUERS und TOLLENS (a. a. O.) zeigten, dass in der That die Hydrolyse der Schleimsäure-liefernden Sorten Galaktose ergiebt; auch beim Abbaue der Arabinsäure aus arabischem Gummi (s. diese) beobachtete O'SULLIVAN (N. 48, 301) u. a. eine Zuckerart, die SCHEIBLER (N. Z. 13, 84) sogleich als identisch mit Galaktose erkannte, was dann auch O'SULLIVAN bei seiner Untersuchung der Arabinsäure aus Geddagummi (N. 64, 271) bestätigte. Das von REICHARDT (B. 8, 807; Z. 25, 803) aus dem Rübenzellgewebe abgeschiedene Pararabin (s. dieses) giebt bei der Oxydation ebenfalls Schleimsäure, enthält also zweifellos auch eine Galaktose-liefernde Gruppe. Das Nämliche ist beim Pfirsichgummi der Fall (BAUER, L. V. 35, 33; STONE, B. 23, 2575), und ebenso beim Pflaumengummi (BAUER, L. V. 35, 215); dass alle die hier genannten Gummiarten, wie auch die schon oben angeführten von Acacia decurrens, Gravillea robusta u. s. f., bei der Hydrolyse

auch mehr oder weniger Arabinose ergeben, ist schon früher hervorgehoben worden.

Von Gummiharzen ist das der Myrrhe genauer untersucht (Köhler, N. Z. 24, 291; Hauers und Tollens, a. a. O.); es führt bis 12 Proc. eines weissen, amorphen, wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser löslichen, in Alkohol unlöslichen Gummis, der die Rotation $\alpha_D = +29{,}84^0$ zeigt, und bei der Hydrolyse Galaktose, Arabinose, Glykose, und vielleicht auch noch eine andere Zuckerart liefert. Ähnlich verhält sich, wie es scheint, das Ammoniak-Gummiharz (Frischmuth, Chz. 21, R. 289).

Einige Pflanzenschleime enthalten, soweit das Auftreten von Schleimsäure bei der Oxydation zu urtheilen gestattet, ebenfalls Galaktose-liefernde Gruppen, z. B., ausser den schon weiter oben erwähnten, auch der Leinsamen- und der Althäa-Schleim (Guérin-Varry, A. ch. II, 49, 264; Hilger und Rothenfusser, B. 35, 1841). Der völlig gereinigte Leinsamenschleim hat nach Hilger (B. 36, 3198) die Zusammensetzung $2(C_6H_{10}O_5) . 2(C_5H_8O_4)$, und ist eine weisse, schwach saure, etwas rechtsdrehende, in Wasser ohne Rückstand lösliche Masse, deren Hydrolyse Galaktose, d-Glykose, Arabinose und Xylose liefert; die Oxydation ergiebt Schleimsäure, und die Destillation mit verdünnter Salzsäure nach der Methode von Tollens eine entsprechende Menge Furol. In der concentrirten wässerigen Lösung des Schleimes erzeugen Kupfersulfat, Fehling'sche Lösung, Bleiacetat, Bleiessig, und Quecksilbersalze unlösliche Niederschläge; auf Zusatz von Kalilauge entsteht eine in Alkohol unlösliche Alkali-Verbindung.

Auf die, noch sehr mangelhaft bekannte, und bisher nur in ganz unzureichender Weise untersuchte Gruppe der sogenannten Pektinstoffe, kann an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden, um so mehr, als einiges Wichtigere bei Beschreibung der Arabinsäure (s. diese) seinen Platz finden soll. Erwähnt sei, dass bereits Regnault (J. pr. I, 14, 270) bei der Oxydation von Pektinsäure Schleimsäure erhielt, und dass Bauer durch Hydrolyse des Birnenpektins Galaktose in Substanz gewann (L. V. 41, 477). Was die Pektinkörper der Zuckerrübe anbelangt, so beobachtete, nach einer Mittheilung Lippmann's, schon Scheibler die Entstehung von Schleimsäure bei der Oxydation des Syrups, aus dem er die Arabinose zuerst in krystallisirter Form abschied (Z. 39, 660). Durch Oxydation der bei Scheibler's Alkohol-Extraction hinterbleibenden Rübenrückstände erhielt Lippmann bis 11 Proc. Schleimsäure (Z. 39, 643), was sich leicht aus

HERZFELD's Mittheilung erklärt, dass das Rübenmark, und zwar wahrscheinlich dessen Intercellularsubstanz, regelmässig grössere Mengen Schleimsäure-liefernder Bestandtheile enthält (Z. 39, 651); vermuthlich ist dieses sogenannte Rübenpektin eine Substanz, die u. a. wechselnde Mengen Galaktose- und Arabinose-liefernder Gruppen, einzeln, oder auch noch unter einander verbunden, in sich schliesst, und daher bei der Hydrolyse Galaktose, Arabinose, und vielleicht auch noch andere Stoffe, in gleichfalls wechselnden Mengen ergiebt (WOHL und VAN NIESSEN, Z. 39, 655 und 924; HERZFELD, Z. 41, 667; ULLIK, Ö. 23, 268).

Pektinstoffe, die ausser Galaktose und Pentosen auch noch Methylpentosen enthalten, finden sich nach VOTOČEK in den Ramié-Fasern (Z. B. 27, 708).

Auf das Vorhandensein von Galaktose in Hemicellulosen und Cellulosen ist bereits weiter oben wiederholt hingewiesen worden; besonders reich an Galaktose ist nach VOTOČEK (Z. B. 27, 708) die Cellulose der Rübenwurzel.

Auch der thierische Körper enthält Galaktan-ähnliche Substanzen, deren Natur aber noch wenig erforscht ist. Die Existenz eines dem Glykogen analogen Galaktogens, das nach BERT (C. r. 98, 775) und THIERFELDER (Pf. 32, 619) die Quelle für die Galaktose des Milchzuckers sein sollte, ist zwar bisher nicht bewiesen, dagegen kommt in der Milch selbst, nach BÉCHAMP (Chz. 15, 1126) ein den Galaktanen sehr ähnlicher Stoff vor, und ferner erkannten THIERFELDER (H. 14, 209), und später BROWN und MORRIS (N. 61, 23) sowie WÖRNER und THIERFELDER (H. 30, 542), die Identität der von THUDICHUM (J. pr. II, 25, 19; 53, 49) entdeckten sogenannten Cerebrose mit der Galaktose. THUDICHUM erhielt die als Cerebrose betrachtete Zuckerart, neben höheren Fettsäuren, bei der Verseifung der im Protagone des menschlichen und thierischen Gehirnes, und vielleicht auch in den Spermatozoen, den Eiterkörperchen, und der Milz enthaltenen, sehr zusammengesetzten Stoffe Phrenosin, Psychosin, Sphingosin, Kerasin, Enkephalin u. s. f., mit verdünnter Schwefelsäure bei 120°. Das Phrenosin ist nach KOSSEL und FREYTAG (H. 17, 431) vermuthlich identisch mit dem Cerebrin, $C_{70}H_{140}N_2O_{13}$ (?), und gehört zur Gruppe der Cerebroside, stickstoffhaltiger, aber phosphorfreier Verbindungen, die durch Zerlegung der phosphorhaltigen Protagone des Nervenmarkes erhalten werden. Nach THUDICHUM hingegen (J. pr. II, 60, 487) hat das Phrenosin des menschlichen und thierischen Gehirnes die Zusammensetzung

$C_{41}H_{79}NO_8$, und zerfällt, mit Säuren oder Alkalien behandelt, gemäss der Gleichung $C_{41}H_{79}NO_8 + 2 H_2O = C_{17}H_{35}NO_2 + C_{18}H_{36}O_2 + C_6H_{12}O_6$ in Sphingosin, Neurostearinsäure, und d-Galaktose. Noch complicirtere Stoffe nehmen im Gehirne ULPIANI und LELLI (G. 32, 466) sowie BETHE (C. 1902b, 460), und in den markhaltigen Nervenfasern ELLERMANN (Chz. 26, R. 288) an, und bezeichnen sie als Galaktoside der Amino-cerebrinsäure und Cerebrinin-Phosphorsäure, des Paranukleo-Protagons, u. s. f.

Da gewisse complicirte Bestandtheile des thierischen Körpers, z. B. das Glykoproteïd aus der Eiweissdrüse des Frosches, bei der Hydrolyse zunächst eine amidirte Galaktose abspalten (s. unten), ist ein Gleiches auch betreffs des Cerebrins vermuthet worden; besondere Versuche ergaben jedoch nur die Entstehung von Galaktose, lassen es aber dahingestellt, ob jene Vermuthung nicht für die noch zusammengesetzteren Stoffe zutreffe, als deren Derivat das Cerebrin anzusehen ist (SCHULZ und DITTHORN, H. 29, 372; 32, 425).

Nach BLUMENTHAL sollten Galaktan-artige Gruppen in vielen thierischen Nucleoproteïden enthalten sein (C. 98, 997), nach MÜLLER und SEEMANN auch in manchen Mucinen (C. 98b, 1271; 99, 1130); NEUBERG fand jedoch diese Angaben nicht bestätigt, und erkannte die betreffenden Kohlenhydrate als Glykosamin.

Darstellung. Nach RINDELL (N. Z. 4, 163) kocht man 2 kg Milchzucker mit zehn Litern Wasser und 100 g Schwefelsäure durch vier Stunden bei 100°, neutralisirt die Lösung mit kohlensaurem Baryum, filtrirt sie über Knochenkohle, concentrirt sie auf 20° Bé., und versetzt sie, nach dem Erkalten, mit sehr viel absolutem Alkohol; es scheidet sich ein schwerer brauner Syrup ab, den man beseitigt, und aus der alkoholischen Lösung schiessen nach einigen Wochen blendendweisse Krystalle an, die man aus 95 procentigem Alkohol umkrystallisirt. — Nach SOXHLET (J. pr. II, 21, 269) kocht man 1 kg Milchzucker mit vier Litern fünfprocentiger Schwefelsäure durch sechs Stunden, neutralisirt genau mit Baryumoxyd, dampft die Lösung ein, reibt einen Theil mit einer kleinen Menge wasserfreier Glykose zusammen, wodurch er binnen zwei bis drei Tagen zu einem trüben Teige erstarrt, und bringt mit diesem die Hauptmenge der Lösung zur Krystallisation. Die Krystalle, die sich nach einiger Zeit bilden, bestehen ausschliesslich aus Galaktose; man rührt sie mit 80 procentigem Alkohol zur Rahmconsistenz an, lässt auf dem Colirtuche ab-

tropfen, wobei ein brauner Syrup abfliesst, presst ab, und wiederholt diese Operation so oft, bis die Krystalle weiss sind. Hierauf sättigt man mit ihnen heissen, 70 procentigen Alkohol, und lässt erkalten, wodurch man nach einigen Tagen Krusten von prismatischen Säulen und Tafeln erhält; besser löst man 100 g der Krystalle in 100 bis 200 ccm Wasser, giebt 350 ccm Methylalkohol zu, kocht auf, filtrirt, und lässt unter häufigem Umschütteln erkalten. Tollens und Stone erklären es auch für genügend, je einen Theil Rohgalaktose in $^4/_5$ Theile warmen Wassers zu lösen und zwei Theile Alkohol von 93 Proc. zuzusetzen (B. 21, 1572). Nach Ost (B. 23, 3006; F. 29, 652) ist es vortheilhafter, einen Theil Milchzucker mit zehn Theilen Schwefelsäure von 2 Proc. durch vier Stunden im siedenden Wasserbade zu kochen, und die festen harten Krystallkrusten, die sich aus dem fast wasserhellen Syrupe schon nach ein bis zwei Tagen abscheiden, weiter nach Soxhlet's Vorschrift zu reinigen. — Bourquelot (J. ph. VI, 13, 51) empfiehlt, 100 g Milchzucker nebst 9 g Schwefelsäure in einen 600 ccm-Kolben zu bringen, mit Wasser völlig aufzufüllen, unter hermetischem Verschlusse eine Stunde im Chlorcalciumbade auf 105° zu erhitzen, das mit Baryumcarbonat neutralisirte Filtrat einzudicken, die nach einigen Tagen anschiessenden Krystalle wiederholt mit etwas Alkohol von 40 Proc. zu waschen, dann je 250 g mit 180 g Wasser und einem Liter Alkohol von 90 Proc. unter Rückflusskühlung 20 Minuten zu kochen, und das eingedickte Filtrat nochmals krystallisiren zu lassen.

Als sehr vortheilhaft bezeichnet Thomas (C. r. 134, 610) eine Modification, die auf Vergährung der gebildeten d-Glykose beruht; man erwärmt 1 kg Milchzucker mit 60 g Schwefelsäure und vier Litern Wasser einige Stunden im Autoclaven auf 106 bis 107°, neutralisirt mit Calciumcarbonat und Barytwasser, fällt mit Kohlensäure, und verdünnt das Filtrat auf acht Liter; ferner bringt man eine Cultur von Sacch. Ludwigii auf Hefenabkochung nebst 5 bis 6 Proc. Rohrzucker zur Entwickelung, und decantirt nach Vergährung der Saccharose; man vermischt nun beide Lösungen, lässt bei 25° etwa zehn Tage stehen (bis Drehungs- und Reductions-Vermögen constant sind), schüttelt mit etwas Toluol, verdampft das Filtrat im Vacuum zum dünnen Syrup, rührt diesen in zwei Volume Allkohol von 90 Proc. ein, impft das Filtrat mit einem Galaktose-Splitter, lässt einen Tag stehen, saugt dann die Krystalle ab, und wäscht sie mit Methylalkohol; man erhält so eine Ausbeute von 85 Proc. reinster Substanz, und

hat nur selten nöthig, restliche Spuren Glykose durch nochmalige Vergährung zu entfernen.

Statt der, von den oben genannten Autoren, und auch von FUDAKOWSKY (B. 9, 42; 11, 1069) benutzten Schwefelsäure, lässt sich mit Vortheil auch Salzsäure zur Hydrolyse des Milchzuckers anwenden; nach URECH (B. 18, 3048) löst man 17,2 g Laktose nebst 1,44 g Salzsäure zu 100 ccm, und erwärmt drei Stunden; nach TOLLENS und KENT (B. 17, 668; Z. 35, 39) kocht man 500 g Milchzucker mit 1500 g Wasser und 90 g Salzsäure vom specifischen Gewichte 1,058 durch $4^1/_2$ Stunden im Wasserbade, dickt die Lösung, sobald deren Rechtsdrehung nicht mehr zunimmt, in einer Retorte mit Vorlage im Vacuum ein (oder entfernt die Salzsäure mit Silbercarbonat), versetzt den, mit Knochenkohle gereinigten Syrup mit 1,5 Theilen Alkohol von 85 Proc., und rührt wo möglich etwas feste Galaktose ein; die Krystallisation beginnt dann bereits nach einem Tage, und ist innerhalb einer Woche vollendet.

Um aus Gummi Galaktose darzustellen, kocht man einen Theil einer hierzu geeigneten, d. h. viel Schleimsäure liefernden Sorte, 18 Stunden lang mit acht Theilen Schwefelsäure von 2 Proc., verdampft die mit Baryumcarbonat neutralisirte Lösung zum Syrup, fügt drei Volume Alkohol von 90 Proc. zu, filtrirt von den ausfallenden organischen Baryumsalzen ab, und lässt das eingedickte Filtrat über Schwefelsäure krystallisiren (KILIANI, a. a. O.; CLAËSSON, a. a. O.). Aus Agar-Agar erhielt KOCH (a. a. O.) Galaktose, indem er 125 g lufttrockener Substanz mit 1500 ccm Wasser nebst 30 g Schwefelsäure 12 Stunden auf dem Wasserbade digerirte, das mit Baryumcarbonat neutralisirte Filtrat im Vacuum zum Syrup einengte, diesen wiederholt rückfliessend mit absolutem Alkohol auskochte, die beim Erkalten der alkoholischen Flüssigkeit anschiessenden Krystalle durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser und sodann aus Alkohol von 90 Proc. völlig reinigte, die Mutterlaugen aber weiter in der nämlichen Weise mit Alkohol behandelte.

Grosse Mengen leicht und schön krystallisirender Galaktose ergiebt auch, wie schon oben erwähnt, die Hydrolyse der Früchte einiger Strychnos-Arten (BOURQUELOT und LAURENT, C. r. 130, 1411).

Formel; Synthese. Die Galaktose hat die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$, und enthält ein Molecül Krystallwasser; die nach RAOULT's Methode bestimmte Moleculargrösse bestätigt die

einfache Formel $C_6H_{12}O_6$ (BROWN und MORRIS, N. 59, 296). Ihre Constitution ist $CH_2OH.(CHOH)_4.COH$, sie ist also der d-Glykose stereoisomer (KILIANI, B. 21, 915). Die Configuration giebt FISCHER (B. 27, 382) durch folgendes Bild wieder:

```
      COH
       |
   H—C—OH
       |
  HO—C—H
       |
  HO—C—H
       |
   H—C—OH
       |
      CH₂OH.
```

Was die Synthese der d-Galaktose anbelangt, so sei an dieser Stelle nur erwähnt, dass nach LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN (R. 19, 1; Z. 50, 513) l-Sorbinose durch verdünnte Alkalien theilweise in d-Galaktose umgelagert wird (und umgekehrt), und dass nach FISCHER und RUFF (B. 33, 2142) d-Galaktonsäure durch Anlagerung von Blausäure an d-Lyxose entsteht, die selbst wieder aus l-Xylose gewonnen werden kann.

2. Physikalische Eigenschaften.

Die Galaktose krystallisirt aus Wasser mit einem Molecül Krystallwasser, aus Alkohol von 98 Proc. und aus Methylalkohol wasserfrei, und bildet im ersteren Falle grosse Prismen oder flache breite Nadeln, im letzteren dünne, zerbrechliche, häufig mikroskopisch feine, sechseckige Tafeln (OST, F. 29, 652); die Krystalle der wasserhaltigen Verbindung scheinen dem rhombischen, die der wasserfreien dem hexagonalen Systeme anzugehören (BOURQUELOT, a. a. O.), und zeigen kräftige Triboluminescenz (TSCHUGAJEFF, B. 34, 1820). Das Hydrat schmilzt bei 118 bis 120°, das bei 100° völlig getrocknete Anhydrid nach MÜNTZ (C. r. 94, 453) bei 161°, nach FISCHER (B. 20, 821) bei 162°, nach BOURQUELOT und nach RITTHAUSEN (B. 27, 899) bei 164°, nach MEYER (B. 17, 685) bei 165°, nach CONRAD und GUTHZEIT (B. 18, 2906) bei 166°, nach THIERFELDER (H. 14, 209), sowie nach LIPPMANN (B. 20, 1004) bei 168°, und nach OST bei 170°. In Wasser, besonders in heissem, ist die Galaktose leicht löslich; die heiss gesättigte Lösung, die rein süss schmeckt, jedoch weit

weniger als Rohrzuckerlösung, erstarrt beim Erkalten zu einem Brei feiner sechseckiger Krystalle. In Weingeist ist Galaktose ziemlich löslich, weniger in Alkohol von 85 Proc. (bei 20° in 167 Theilen), sowie in Methylalkohol, und fast gar nicht in absolutem Alkohol und Aether.

Das specifische Gewicht einer zehnprocentigen Lösung beträgt bei 18°, nach SCHEIBLER (N. Z. 13, 85) 1,0385, bei 20°, nach LIPPMANN (B. 17, 2238) 1,0379; ferner liegen folgende Bestimmungen vor:

g-Galaktose	g-Galaktose + Wasser	Specifisches Gewicht
1,2845	62,3495	1,008 00
2,3702	48,4282	1,019 64
4,8989	49,4040	1,040 19
9,6914	51,2565	1,078 99
9,7367	51,2847	1,079 79
19,4263	54,9350	1,156 64

Ueber die von STOLLE beobachteten Veränderungen des specifischen Gewichtes beim längeren Stehen der Lösung s. weiter unten.

Die Verbrennungswärme der Galaktose, $C_6H_{12}O_6$, beträgt nach STOHMANN (Z. Ph. 10, 410) bei constantem Volum 3721,5 cal. für 1 g und 669,9 Cal. für 1 g-Mol., bei constantem Druck 669,9 Cal. für 1 g-Mol., die Bildungswärme 308,1 Cal. Früher fanden für die betreffenden Zahlen: STOHMANN (J. pr. II, 31, 273) 3659 cal., 658,6 Cal., 319,4 Cal., BERTHELOT und VIEILLE (C. r. 102, 1284) 679 Cal. und 298,1 Cal.; die älteren Angaben von RECHENBERG (J. pr. II, 22, 1) sind ungenau.

Die Galaktose ist rechtsdrehend und zeigt, wie schon PASTEUR (C. r. 42, 349) wahrnahm, Birotation; an Präparaten verschiedener Herkunft fanden für den constanten Werth α_j: DUBRUNFAUT (C. r. 42, 231) +83,3°, PASTEUR für $c = 0,02$ +83,22°, SCHEIBLER (N. Z. 13, 85) für $c = 10$ +91,9°, LIPPMANN (B. 20, 1004) für $c = 10$ +92,0°. Für α_D liegen, an wässerigen Lösungen, u. a. folgende Bestimmungen (s. Tabelle auf S. 703) vor:

Die Verschiedenheit dieser Zahlen ist nicht nur jener der benutzten Präparate zuzuschreiben, sondern vor Allem auch der Abhängigkeit der Rotation von der Concentration und Tempe-

c	t	α_D	
4,0	16°	+ 80,60	LIPPMANN, B. 23, 3565.
8,0	—	+ 82,90	BOUCHARDAT, A. ph. VI, 27, 84.
10	—	+ 79,30	CONRAD und GUTHZEIT, B. 18, 2906.
10	—	+ 80,80	MÜNTZ, A. ch. V, 26, 121.
10	—	+ 81,20	SCHEIBLER, N. Z. 13, 85; KJELDAHL, N. Z. 37, 23.
10	15°	+ 81,27	RINDELL, N. Z. 4, 163.
10	—	+ 81,40	KOCH, Russ. Zeitschr. Pharm. 25, 619.
10	—	+ 81,50	LIPPMANN, B. 20, 1004.
10	15°	+ 81,53	MEISSL, J. pr. II, 22, 100.
10	—	+ 82,09	STONE, Am. 12, 435.
10,18	20,5°	+ 80,71	TOLLENS und STONE, B. 21, 1573.
10,4	20°	+ 81,43	TOLLENS und KENT, Z. 35, 39.
10,7	20°	+ 80,73	TOLLENS und KENT, a. a. O.
11,08	—	+ 80,39	PARCUS und TOLLENS, A. 257, 169.
11,2	20°	+ 80,30	TOLLENS und KENT, a. a. O.
11,65	4,5°	+ 80,60	BAUER, J. pr. II, 30, 367.
11,75	14°	+ 81,67	RITTHAUSEN, B. 27, 899.
11,92	—	+ 79,90	BAUER, J. pr. II, 30, 367.
12,87	19°	+ 80,69	TOLLENS und KENT, a. a. O.
12,87	16°	+ 81,36	TOLLENS und KENT, a. a. O.
16,2	20°	+ 81,72	TOLLENS und KENT, a. a. O.
47,0	—	+ 81,20	MEYER, B. 17, 691.

ratur; für wässerige Lösungen, die p Gewichtsprocente Galaktose enthalten, gilt nach RINDELL (Z. 35, 36) und MEISSL (J. pr. II, 22, 100) die allgemeine Gleichung:

$$\alpha_D = 83{,}037^0 + 0{,}199\,p - (0{,}726 - 0{,}0025\,p)\,t,$$

die sich innerhalb der Grenzen $p = 4{,}89$ bis $35{,}36$, und $t = 10$ bis 30^0 C., kürzer auch

$$\alpha_D = 83{,}883 + 0{,}0785\,p - 0{,}209\,t$$

fassen lässt. Nach TANRET (Bl. III, 15, 195) fällt das Drehungsvermögen für je 1^0 C. Temperaturzunahme innerhalb der Grenzen von 13 bis 20, 20 bis 25, und 25 bis 30^0 um 0,39, 0,226, und $0{,}180^0$, und beträgt bei 20^0, für $c = 5$, 10, 37 und 56, $\alpha_D = + 81{,}6$, $+ 82{,}5$, $+ 85{,}3$, und $+ 86{,}6^0$.

Ueber den verändernden Einfluss der Alkalien und des Bleiessigs auf die Rotation, der im Zusammenhange mit theilweisen Umlagerungen der Galaktose steht, s. weiter unten.

Die Multirotation der Galaktose fällt, nach RINDELL (a. a. O.) und URECH (B. 18, 3060), in der Kälte nur sehr langsam, und

verschwindet auch beim Kochen nicht sofort ganz. PASTEUR beobachtete als Anfangszustand $\alpha_D = +139,66^0$, als Endzustand nach 24 Stunden $\alpha_j = +83,22^0$; für α_D fand KILIANI anfangs $+145,0^0$, nach $2^1/_2$ Stunden $+98,0^0$, nach 15 Stunden $+87,0^0$, KOCH $+137,4^0$ bezw. $81,4^0$, LIPPMANN $+134,5^0$ bezw. $+81,5^0$ (für $c = 10$), MEISSL $+130,0^0$ bezw. $+81,53^0$, LOBRY DE BRUYN für $c = 10$ $+128^0$ bezw. 81^0 (R. 14, 163). TOLLENS und KENT (Z. 35, 39) erhielten, bei $c = 12,8735$, eine Stunde nach der Herstellung $+99,278^0$, nach 18 Stunden $+80,692^0$ bei 19^0 C., und nach 64 Stunden $+81,360^0$ bei 16^0 C. Für eine Lösung von 2,2162 g Galaktose zu 20 ccm ergab sich, nach PARCUS und TOLLENS (A. 257, 169), sieben Minuten nach der Herstellung, $\alpha_D = +117,23^0$, und nach 10, 15, 25, 50, 80, 160, 240, 360 Minuten $\alpha_D = +114,27^0$, $110,99^0$, $105,21^0$, $95,88^0$, $87,43^0$, $83,99^0$, $81,02^0$, $80,39^0$, woraus sich für den ideellen Anfangszustand etwa $+127,0^0$ berechnet, und für dessen Verhältniss zum Endzustande $A:E = 1,50:1$ (HAMMERSCHMIDT, Z. 40, 939). Nach OSAKA's ausführlichen Untersuchungen (Z. Ph. 35, 668) erfolgt der Rückgang der Multirotation auch bei der Galaktose gemäss der allgemeinen, bei Besprechung der d-Glykose erwähnten Regel, also entsprechend einer Reaction erster Ordnung; der Geschwindigkeits-Coëfficient ist $k = 0,0102$, oder, falls man mit natürlichen Logarithmen rechnet, $\frac{0,0102}{0,4343}$. — Ammoniak, schon in 0,1 procentiger Lösung, beseitigt auch die Birotation der Galaktose: während 2 g des Zuckers, in 20 ccm Wasser gelöst, nach 12 Minuten $\alpha_D = +127,93^0$, nach 20 Stunden $\alpha_D = +79,32^0$ zeigten, war für die ammoniakalische Lösung schon nach acht Minuten $\alpha_D = +78,46^0$ (SCHULZE und TOLLENS, A. 271, 219; Z. 42, 750).

Wie die Forschungen TANRET's ergaben, stehen auch bei der Galaktose die Veränderungen der optischen Eigenschaften, und insbesondere die Multirotation, mit dem Vorhandensein mehrerer Modificationen in Zusammenhang. Das hohe Drehungsvermögen, etwa $\alpha_D = +140^0$, kommt der α-Galaktose zu, die sich, wenn man die wässerige Lösung der β-, oder die alkoholische der γ-Form concentrirt, krystallinisch abscheidet. Löst man α-Galaktose in Wasser, so geht sie in β-Galaktose über, die $\alpha_D = +85,6^0$ zeigt, und (mit etwas α-Galaktose vermischt) krystallisirt ausfällt, wenn man einen Theil 66 procentigen Galaktose-Syrup mit acht Volumen Alkohol versetzt, und heftig umrührt; sie löst sich bei 22^0 in 1,57 Theilen Wasser, und lässt beim Concentriren

der wässerigen Lösung allmählich α-Galaktose auskrystallisiren, beim Concentriren der alkoholischen stets auch etwas γ-Galaktose. Die γ-Galaktose wird dargestellt, indem man 12 g gewöhnlicher Galaktose in 30 g Wasser löst, 0,03 g mit einem Tropfen Schwefelsäure genau neutralisirtes Natriumphosphat zusetzt, einige Minuten im Wasserbade erhitzt, nach dem Erkalten unter starkem Umrühren mit 200 ccm absolutem Alkohol vermischt, und die ausfallenden Krystalle wiederholt derselben Behandlung unterwirft; sie löst sich bei 17° in 1,2 Theilen Wasser und in sieben Theilen Alkohol von 60 Proc., zeigt fünf Minuten nach dem Auflösen $\alpha_D = +53^0$, und geht rasch beim Erwärmen oder durch Zusatz einer Spur Alkali, langsamer (aber immer noch mehrmals schneller als α-Galaktose) in der Kälte, in die β-Modification über; beim Concentriren der wässerigen oder alkoholischen Lösung scheidet sich allmählich α-Galaktose krystallinisch ab.

Die moleculare magnetische Drehung der Galaktose beträgt nach PERKIN (S. 81, 177) 6,887.

Das Brechungs-Vermögen der Galaktose untersuchten GUYE und KÖNIG (Chz. 19, 1032), fanden aber ebenso wenig wie bei der d-Glykose ihre Voraussetzung bestätigt, dass es im Zusammenhange mit der Multirotation veränderlich sei. Zu einem anderen Ergebnisse kam auch hier STOLLE (Z. 51, 335); bei analoger Versuchsanstellung (s. bei d-Glykose) beobachtete er an Lösungen wasserfreier Galaktose, 10 Minuten und 24 Stunden nach ihrer Herstellung, folgende Veränderlichkeiten der Concentration, des specifischen Gewichtes bei $\frac{17{,}5^0}{4}$, des Brechungsexponenten E, und des Quotienten Q:

Conc.		*Spec.* $\frac{17{,}5}{4}$		*E*		*Q*	
0,9975	0,9974	1,00240	1,00229	1,33448	1,33457	0,00138	0,00147
1,9997	1,9997	1,00646	1,00645	1,33580	1,33588	0,00130	0,00139
4,0033	4,0035	1,01410	1,01415	1,33865	1,33873	0,00138	0,00140
8,0102	8,0111	1,02946	1,02964	1,34456	1,34465	0,00143	0,00144
12,0056	12,0081	1,04503	1,04524	1,35017	1,35026	0,00142	0,00142
15,9948	15,9942	1,05946	1,05969	1,35590	1,35600	0,00142	0,00143
17,9851	17,9838	1,06787	1,06797	1,35863	1,35890	0,00142	0,00143
20,0094	20,0118	1,07556	1,07569	1,36146	1,36174	0,00141	0,00143

Das specifische Brechungsvermögen ist hiernach für $c = 0{,}9975$ bis 20,0094, im Mittel nach 10 Minuten 0,20600, nach 24 Stunden 0,20607, so dass also eine Erhöhung um 0,00007 eintritt.

3. Verhalten gegen Reagentien.

Wasserstoff. Mit nascirendem Wasserstoffe behandelt, giebt die Galaktose, neben Alkohol, Isopropylalkohol, Hexylalkohol, und etwas Milchsäure, als Hauptproduct gewöhnlichen Dulcit (BOUCHARDAT, C. r. 73, 199); die gemäss der Gleichung $C_6H_{12}O_6 + H_2 = C_6H_{14}O_6$ stattfindende Reaction entwickelt eine Wärmemenge von + 15 Cal. (STOHMANN und LANGBEIN, J. pr. II, 45, 305). Ob sich umgekehrt auch Dulcit zu Galaktose oxydiren lässt, ist zweifelhaft; FISCHER und TAFEL (B. 20, 3390) erhielten zwar bei der Oxydation mit Brom und Soda, und nachfolgender Behandlung mit Phenylhydrazin, ein Osazon, $C_{18}H_{22}N_4O_4$, das in kleinen, gelben, in 40 Theilen siedenden, absoluten Alkohols löslichen Blättchen vom Smp. 205 bis 206° krystallisirte, haben jedoch den zu Grunde liegenden Zucker $C_6H_{12}O_6$ (vermuthlich i-Galaktose, vielleicht nebst einer isomeren Ketose) nicht daraus abgeschieden.

Oxydationsmittel. Den gemässigteren unter diesen gegenüber verhält sich die Galaktose im Allgemeinen dem Traubenzucker ähnlich, und bringt auch analoge Reductionserscheinungen hervor. Die allmähliche Oxydation in schwach alkoholischer Lösung, mit oder ohne Luftzutritt, im Sonnenlichte, verläuft nach DUCLAUX (C. r. 103, 881; 104, 294) rascher als jene der d-Glykose, liefert aber die nämlichen Producte, darunter Kohlensäure und etwas Alkohol. Mittelst Kupferoxydhydrat findet, nach HABERMANN und HÖNIG (M. 5, 208), die Oxydation gleichfalls rascher statt, als die des Traubenzuckers, und ergiebt, langsam in neutraler, schneller in schwach alkalischer Lösung, viel Kohlensäure, Ameisensäure, etwas Glykolsäure, viel Milchsäure, und verschiedene zusammengesetztere Säuren (Glycinsäure, Glycerinsäure?). FEHLING-sche Lösung oxydirt hingegen die Galaktose, nach URECH (B. 18, 3055), langsamer als den Traubenzucker. Kupfercarbonat nebst Pottasche erzeugt, wie bei der d-Glykose, vorwiegend Mesoxalsäure (KJELDAHL, N. Z. 37, 27). Bei der Oxydation mit Silberoxyd erhielt KILIANI (B. 13, 2307) Oxalsäure, Glykolsäure, und d-Galaktonsäure (s. unten). Hydroperoxyd und Eisenoxydulsalze führen primär zum d-Galaktoson (s. dieses), doch schreitet die Oxydation rasch weiter fort (MORRELL und CROFTS, S. 77, 1219).

Halogene. Durch Chlor, oder Brom und Silberoxyd, wird die Galaktose fast quantitativ zu d-Galaktonsäure, $C_6H_{12}O_7$, oxydirt, die aber HLASIWETZ und BARTH (A. 122, 96), und später KILIANI (B. 13, 2307; 14, 2529), zuerst aus Milchzucker gewannen, der auch jetzt noch jedenfalls das billigste und zugänglichste Ausgangsmaterial darstellt.

d-Galaktonsäure entsteht nahezu quantitativ auch bei der Oxydationsgährung der Galaktose durch Bacterium xylinum (BERTRAND, C. r. 127, 728); sie bildet sich ferner, neben Rhamnose, bei der Hydrolyse der Rhamninotrionsäure (s. diese), die TANRET (C. r. 129, 725) durch Oxydation von Rhamninose erhielt. Synthetisch lässt sich d-Galaktonsäure, wie schon erwähnt, durch Anlagerung von Blausäure an d-Lyxose gewinnen, wobei als Nebenproduct etwas d-Talonsäure auftritt (FISCHER und RUFF, B. 33, 2142).

Zur Darstellung von d-Galaktonsäure invertirt man, nach einer verbesserten Vorschrift KILIANI's (B. 18, 1551), 100 g Milchzucker durch vierstündiges Kochen mit 400 g fünfprocentiger Schwefelsäure, dickt das mit Barythydrat neutralisirte Filtrat auf 300 ccm ein, fügt unter guter Kühlung und andauerndem Umschütteln allmählich 200 g Brom zu, entfernt nach einigen Stunden das restliche Brom durch Erwärmen und den Bromwasserstoff mittelst Silberoxyd, kocht das (falls nöthig mit Knochenkohle entfärbte) Filtrat mit Cadmiumcarbonat, concentrirt es bis zur Bildung einer Salzhaut, zerlegt das beim Erkalten krystallisirende Cadmiumsalz (etwa 50 g) mit Schwefelwasserstoff, dickt das Filtrat ein, und stellt es über Schwefelsäure. TOLLENS und CLOWES (A. 310, 166) fanden auch hier ihr Verfahren bewährt, in Gegenwart von Calciumcarbonat mit Brom zu oxydiren, wobei man durch Zerlegung des Calciumsalzes sehr reine und direct krystallisirende Massen erhält, und auch weniger Brom verbraucht als nach der Vorschrift KILIANI's. Wenn man übrigens nach KILIANI (B. 32, 2274) das Brom zwölf statt vier Stunden einwirken lässt, so genügt ebenfalls schon ein Theil Brom auf einen Theil Milchzucker, der hierbei 50 Proc. Cadmiumsalz liefert; FISCHER und RUFF empfehlen, dieses in heissem Wasser zu lösen, die erkaltete Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff zu behandeln, und das mit Knochenkohle entfärbte Filtrat im Vacuum bei 40° zu verdunsten, wobei völlige Krystallisation erfolgt (B. 33, 2146).

Die freie Säure, $C_6H_{12}O_7 (+ 1/2$ oder $1 H_2O$?), krystallisirt in Nadeln vom Smp. 125°, und geht beim mehrstündigen Er-

wärmen auf 95 bis 100° ganz, beim Abdampfen und Eindunsten ihrer Lösung theilweise in das Lakton $C_6H_{10}O_6$ über (KILIANI, a. a. O.; FISCHER, B. 23, 935; SCHNELLE und TOLLENS, B. 23, 2991; A. 271, 81); sie zeigt Linksdrehung, und zwar findet man, bei Zerlegung des Calciumsalzes mit einer äquivalenten Menge Salzsäure oder Oxalsäure, 10 bis 15 Minuten nach der Herstellung $\alpha_D = -10,56^0$, nach fünf Stunden $-13,77^0$, nach sechs Tagen $-39,24^0$, nach 15 Tagen $-45,90^0$ und nach zwei bis drei Wochen constant $\alpha_D = -46,82^0$; erwärmt man die Lösung $^1/_2$ Stunde auf 100°, so beträgt α_D sogleich $-57,84$ bis $-59,67^0$, und nach 14 Tagen $-53,36^0$, es bilden sich also gewisse Gleichgewichtszustände zwischen der Säure und dem, viel stärker linksdrehenden Laktone (s. unten) aus (SCHNELLE und TOLLENS, a. a. O.). Löst man 0,5 g des Calciumsalzes in 5 ccm Salzsäure von 1,12 specifischem Gewichte, und erwärmt 30 Minuten im Einschlussrohre auf dem Wasserbade, so dreht die erkaltete Lösung im 100 mm-Rohre etwa -5^0 (FISCHER und HERTZ, B. 25, 1247).

Zerlegt man d-galaktonsaures Calcium genau mit Oxalsäure, so erhält man, neben der krystallisirten freien Säure, stets auch einen Syrup, der, in absolut alkoholischer Lösung bei 40°, und sodann über Schwefelsäure eingedunstet, ein Hydrat des d-Galaktonsäure-Laktones, $C_6H_{10}O_6 + H_2O$, krystallisiren lässt, das bei 66° schmilzt, und Linksdrehung besitzt: $\alpha_D = -65,6^0$ zehn Minuten nach der Herstellung, $\alpha_D = -64,3^0$ nach drei Tagen; für die aus Aceton umkrystallisirte Substanz beobachtete TOLLENS $\alpha_D = -67,6^0$ (A. 310, 166). Beim Trocknen im warmen Luftstrome hinterbleibt das Lakton $C_6H_{10}O_6$ selbst; es bildet schöne Nadeln, deren Schmelzpunkt SCHNELLE und TOLLENS bei 90°, HLASIWETZ und BARTH bei 100°, RUFF und FRANZ, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol, bei 133 bis 135° fanden (B. 35, 948), löst sich in Wasser und Alkohol, nicht aber in Aether, und zeigt Linksdrehung: $\alpha_D = -72,1^0$ nach zehn Minuten, und $\alpha_D = -70,8^0$ nach drei Tagen (oder auf Säure berechnet $\alpha_D = -58,29^0$); RUFF und FRANZ (B. 35, 948) beobachteten in wässeriger Lösung für $c = 8,18$ anfangs $\alpha_D^{20} = -77,61^0$, und nach einigen Tagen constant $\alpha_D^{20} = -67,89^0$. Es reagirt neutral, wirkt nicht reducirend, liefert bei der Kalischmelze Essigsäure und Oxalsäure, bei der Oxydation mit Silberoxyd Oxalsäure und Glykolsäure, bei der Oxydation mit Hydroperoxyd und Ferriacetat d-Lyxose (RUFF, B. 32, 552), und bei der Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure (s. unten); die Reduction mit Jodwasserstoff ergiebt nor-

males Caprolakton (KILIANI, a. a. O.), die mit Natriumamalgam d-Galaktose und weiterhin Dulcit (FISCHER, B. 23, 925). Erhitzt man das Lakton bezw. die d-Galaktonsäure mit Chinolin oder Pyridin auf 145°, so geht sie zu einem grossen Theile in die stereoisomere d-Talonsäure über (s. bei d-Talose), und umgekehrt erhält man auf gleiche Weise aus dieser auch wieder d-Galaktonsäure (FISCHER, B. 24, 539 und 3622). Neben der d-Talonsäure entsteht auch etwas Oxymethyl-Brenzschleimsäure, $C_6H_6O_4$ (FISCHER, B. 27, 1527).

Das Salz $C_6H_{11}KO_7$ fällt aus der alkoholischen Lösung als weisser, amorpher Niederschlag aus, $C_6H_{11}NaO_7 + 2H_2O$ bildet Büschel kleiner Prismen, $C_6H_{11}(NH_4)O_7$ Gruppen monokliner Blätter, und zersetzt sich schon bei 106° unter Wasser- und Ammoniak-Abspaltung. Das Calciumsalz, $(C_6H_{11}O_7)_2 . Ca + 5H_2O$, krystallisirt in monoklinen Tafeln vom Axenverhältnisse $a:b:c = 1{,}7613:1:2{,}0033$, $\beta = 76° 35'$ (KILIANI, B. 14, 651), oder in vier- bis sechsseitigen mikroskopischen Täfelchen (SCHNELLE und TOLLENS, a. a. O.), und besitzt in concentrirter wässeriger Lösung Rechtsdrehung, $\alpha_D = +2{,}85°$; 4 Mol. Krystallwasser entweichen beim Stehen an der Luft und über Schwefelsäure, oder beim Erwärmen auf 100°, das fünfte kann aber nur durch sehr allmähliches Erwärmen in einem trockenen Luftstrome ausgetrieben werden, denn bei directem Erhitzen wird es vollständig erst bei 140° unter beginnender Zersetzung abgegeben. Sättigt man die wässerige Lösung des Calciumsalzes mit Kalkhydrat und kocht, so fällt eine basische Verbindung $C_6H_{10}CaO_7$ aus; die entsprechenden Salze $(C_6H_{11}O_7)_2 . Ba$ und $C_6H_{10}BaO_7$ sind ebenfalls bekannt. Das Silbersalz ist eine amorphe Gallerte, das Kupfersalz ein amorpher Niederschlag, und eine beim Versetzen mit ammoniakalischem Bleiessig ausfallende basische Bleiverbindung $(C_6H_{10}PbO_7)_2 . 4PbO$ krystallisirt ebenfalls nicht. Das Cadmiumsalz, $(C_6H_{11}O_7)_2 . Cd$, krystallisirt dagegen leicht und schön, und zwar beim Verdunsten der Lösung in der Kälte in Büscheln feiner Nadeln mit 4 Mol., und beim Erkalten der heissen concentrirten Lösung in Krusten harter, weisser, in Wasser fast unlöslicher Krystalle mit 1 Mol. Krystallwasser; ein Doppelsalz $(C_6H_{11}O_7)_2 . Cd + (C_6H_{11}O_7)_2 . Ca + 9H_2O$ beobachtete BERTRAND (C. r. 127, 728). Die Strychnin-Verbindung erhielten FISCHER und HERTZ (B. 25, 1247) in Gestalt feiner, weisser, leicht in Wasser, ziemlich leicht in heissem Alkohol löslicher Nadeln. Das Hydrazid, $C_6H_{11}O_6 . N_2H_2 . C_6H_5$, bildet farblose, bei 205° schmelzende Blättchen (FISCHER und

Passmore, B. 22, 2728), und gleicht den Hydraziden der isomeren Aldon-Säuren.

Galaktonsäure-Aethylester entsteht nach Kohn (M. 16, 333) beim Einleiten von Salzsäuregas in eine gut gekühlte Suspension des Calciumsalzes in Alkohol, scheidet sich aber nur in Gestalt einer Doppelverbindung $(C_6H_{11}O_7 . C_2H_5)_2 . CaCl_2$ ab, die eine weisse, anfangs gallertartige, später krystallinisch erstarrende, sehr hygroskopische Masse bildet, und beim Verseifen (auch mittelst Natriumsulfates oder alkoholischen Ammoniaks) nur Galaktonsäure regenerirt. Erwärmt man das Doppelsalz mit überschüssigem Chloracetyl im Wasserbade, oder kocht man einen Theil mit drei Theilen Essigsäureanhydrid und einem Stückchen Chlorzink 15 Minuten rückfliessend, und erhitzt dann mit viel absolutem Alkohol eine Stunde im Wasserbade, so erhält man das Pentacetat des Esters, $C_5H_6(C_2H_3O)_5O_5 . COO . C_2H_5$; es bildet weisse Krystalle vom Smp. 102°, löst sich wenig in kaltem Alkohol, leicht in Aether, Chloroform und Benzol, und wird durch Salzsäure oder alkoholisches Kali quantitativ zu Galaktonsäure verseift.

Galaktonsäure-Amid, $CH_2OH . (CHOH)_4 . CO . NH_2$, bildet sich, wenn man in eine mit Eis gekühlte Lösung obigen Pentacetates Ammoniakgas einleitet, und sie dann bei gewöhnlicher Temperatur einige Stunden stehen lässt; seine weissen Flocken schmelzen bei 172° unter Zersetzung, und lösen sich leicht in absolutem Alkohol (Kohn, M. 16, 333).

Galaktonsäure-Anilid,

$$CH_2OH . (CHOH)_4 . CO . N{<}^{H}_{C_6H_5},$$

erhielt Kohn durch dreistündiges rückfliessendes Kochen der erwähnten Chlorcalcium-Verbindung des Esters mit Anilin, sowie beim Erhitzen von Galaktonsäure und Anilin; es krystallisirt in glänzenden weissen Blättern vom Smp. 210°, und ist in Weingeist löslich.

Galaktonsäure-Nitril. Das Pentacetat dieser Verbindung stellten Wohl und List dar (B. 30, 3103), indem sie einen Theil trockenes Galaktose-Oxim (s. unten) mit zwei Theilen trockenem, frisch geschmolzenem und fein gepulvertem Natriumacetat und fünf Theilen Essigsäureanhydrid rückfliessend erhitzten, bei Beginn der Reaction in eine kalte Lösung der berechneten Menge Soda eingossen, den nach einigen Stunden abgesaugten, mit kaltem Wasser gewaschenen und getrockneten Niederschlag

wiederholt mit Aether auszogen, die vereinigten Extracte krystallisiren liessen, und die ausgeschiedenen Nadeln aus Weingeist unter Zugabe von Knochenkohle umkrystallisirten. Die Verbindung hat die Formel $C_{16}H_{21}NO_{10}$, bildet weisse Nadeln vom Smp. 135°, ist kaum in Wasser löslich, besser in kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol, Aether, Chloroform, und Benzol, und unlöslich in Ligroin. Die Behandlung mit Silberoxyd ergiebt d-Lyxose.

Di-Methylen-Galaktonsäure, $C_6H_8(CH_2)_2O_7$, scheidet sich bei längerem Stehen des bekannten Reactionsgemisches ab, und krystallisirt aus Wasser mit 1 oder 2 Mol. Krystallwasser, aus Aceton in wasserfreien Nadeln vom Smp. 136°; sie löst sich wenig in Wasser (bei 20° in 112 Theilen), Alkohol und Aether, und zeigt $\alpha_D = +45{,}3°$. Die Salze $C_8H_{11}KO_7 + H_2O$, $C_8H_{11}NaO_7 + H_2O$, $(C_8H_{11}O_7)_2.Sr + 2H_2O$ und $(C_8H_{11}O_7).Zn + 2H_2O$ krystallisiren, das Calcium-, Cadmium-, Kupfer-, Silber- und Bleisalz sind amorph, und das Phenylhydrazid-Salz $C_8H_{12}O_7.C_6H_8N_2$ schiesst aus 50procentigem Alkohol in schönen Nadeln vom Smp. 208° an, und löst sich leicht in verdünnter Natronlauge (Tollens und Weber, Z. 49, 954; Tollens und Clowes, A. 310, 167).

Mono-Chlor-Galaktonsäure, $C_6H_{11}ClO_6$ oder $CH_2OH.CHCl.(CHOH)_3.COOH$. Das Amid dieser Säure, $C_6H_{10}ClO_5.NH_2$, stellten Ruff und Franz dar (B. 35, 943), indem sie 1 g des Laktones der Triacetyl-Monochlor-Galaktonsäure (s. unten) in 15 ccm bei 0° mit trockenem Ammoniakgase gesättigten absoluten Alkohols lösten, und die Lösung drei bis vier Stunden bei 8 bis 10° stehen liessen; bei dieser Temperatur ist die Krystallisation binnen zehn Stunden beendigt, sowohl bei 0° als bei 16° findet sie aber gar nicht statt. Das Amid bildet seidenglänzende Nadeln, die bei 194,5° unter Zersetzung schmelzen, ist in Eisessig und Essigester kaum, in kaltem Wasser und absolutem Alkohol etwas, in heissem Wasser leicht löslich, und zeigt für $c = 1{,}26$ $\alpha_D^{20} = +71{,}43°$. Die wässerige Lösung, die mit Silbernitrat kein Chlorsilber giebt, spaltet beim Kochen Chlor ab; kocht man in starker Verdünnung (mit 100 Theilen Wasser) mit Cadmiumcarbonat, so erhält man galaktonsaures Cadmium; bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht Schleimsäure. Erwärmt man das Amid mit flüssigem Ammoniak vier Stunden auf 80°, so bilden sich, unter Abspaltung von Salzsäure, zwei Verbindungen, eine syrupöse, wasserlösliche, stickstoffhaltige, durch Bleiessig fällbare Säure, und eine in kaltem Wasser fast unlösliche Substanz; der eine Theil der letzteren löst sich in heissem Wasser, zeigt

die Zusammensetzung $C_6H_{11}O_5N$, bildet ein mikrokrystallinisches Pulver, das sich bei 210° zersetzt und bei 227° schmilzt, ist in allen gewöhnlichen Mitteln unlöslich, wird durch kochendes Barytwasser nicht verändert, und enthält vermuthlich einen stickstoffhaltigen Sechsring; der andere Theil löst sich auch in heissem Wasser nicht, zeigt die nämliche Zusammensetzung wie der Vorgenannte, dem er auch sonst sehr ähnlich ist, und schmilzt bei 240 bis 250° unter Zersetzung.

Das Piperidid der Monochlor-Galaktonsäure krystallisirt, wenn man die Lösung von 1 Mol. des oben erwähnten Laktones in 15 Theilen Aether mit 1 Mol. Piperidin versetzt, und bei gewöhnlicher Temperatur unter Luftabschluss stehen lässt, in quadratischen, sehr hygroskopischen und luftempfindlichen Prismen, die anscheinend 1 Mol. Krystall-Piperidin enthalten, und die Zusammensetzung $(C_6H_9O_5Cl . C_5H_{11}N) + C_5H_{11}N$ besitzen.

Triacetyl-Monochlor-Galaktonsäure. Das Anilid dieser Säure, $C_6H_7(C_2H_3O)_3ClO_5 . N<^{H}_{C_6H_5}$, erhielten RUFF und FRANZ, indem sie einen Theil des mehrerwähnten Laktones mit einem Theile Anilin bei 30° stehen liessen, nach 48 Stunden den Ueberschuss des Anilins mit Aether auswuschen, und den Rückstand aus einem Gemische von Alkohol und Ligroin umkrystallisirten; es bildet seidenglänzende, lange Nadeln, die bei 187,5° unter Zersetzung schmelzen, ist unlöslich in Ligroin, wenig löslich in Aether und Essigester, leicht löslich in Eisessig und Alkohol, und zeigt in letzterer Lösung für $c = 6{,}043$ $\alpha_D^{20} = +20{,}2°$.

Das Triacetyl-Monochlor-Galaktonsäure-Lakton,

$C_{12}H_{15}ClO_8$ oder $C_6H_6(C_2H_3O)_3ClO_5$,

wird nach RUFF und FRANZ (a. a. O.) dargestellt, indem man 10 g stark gekühltes Galaktonsäure-Lakton mit 20 g eiskaltem Chloracetyl im Einschlussrohre fünf Stunden im Wasserbade erwärmt, die Lösung des Rückstandes in 50 ccm Chloroform mit Eiswasser, Sodalösung, und nochmals mit Eiswasser wäscht, sie mittelst Chlorcalciums trocknet, das Filtrat bis zur schwachen Trübung mit Ligroin versetzt, die vom ausgeschiedenen Syrupe (etwa 1/3 des Ganzen!) abfiltrirte Flüssigkeit concentrirt, und die harzige Masse erst bei 15 bis 20° aus 1,5 Theilen kalten Alkohols, und dann aus warmem absolutem Alkohol umkrystallisirt. Das Lakton bildet farblose, rhombische Prismen, die bei 96° sintern, bei 98° schmelzen, ist in kaltem Wasser, Alkohol und Ligroin

wenig, in Methylalkohol, Aether, Essigester, Chloroform und Eisessig leicht löslich, und zeigt in letzterer Lösung für $c = 7{,}063$ $\alpha_D^{20} = -22{,}41^0$. Das Chlor wird in heisser, wässeriger Lösung ziemlich leicht abgespalten, in absolut alkoholischer selbst bei mehrstündigem Kochen mit Silbercarbonat nicht ganz; kocht man 10 g Lakton mit 150 ccm Wasser und 5 Mol. Cadmiumcarbonat fünf Stunden rückfliessend, so entsteht Galaktonsäure-Lakton; Pyridin wirkt unter heftiger Reaction ein.

Alkalien. Durch verdünnte Alkalien wird Galaktose unter Gelbfärbung, analog wie Traubenzucker, jedoch langsamer als dieser zersetzt (URECH, B. 18, 3055); durch Einwirkung heisser Natronlauge (50 mg-Mol.) auf den Zucker (1 mg-Mol. in 100 ccm) erhielt KJELDAHL aus jedem Molecüle d-Galaktose 1,45 Mol. Säuren (N. Z. 37, 27); führt man andauernd Luft zu, so erfolgt die Zersetzung schwach alkalischer Lösungen bei 40° ohne Dunkelfärbung, und es entsteht Ameisensäure und Aldehyd, jedoch keine Milchsäure (FRAMM, Pf. 64, 575).

Wie LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN zeigten, geht auch Galaktose bei der Einwirkung kleiner Mengen Alkali, unter entsprechenden Veränderungen des Drehungsvermögens, theilweise in isomere Zucker über (R. 14, 156 und 203; Z. 45, 949 und 1090; B. 28, 3078); nachgewiesen sind unter diesen d-Talose, sowie mehrere Ketosen, nämlich Tagatose, Galtose, und l-Sorbinose (s. diese), die anfangs als Pseudo-Tagatose oder ψ-Tagatose beschrieben worden war (R. 16, 162; Z. 47, 1026); auch diese Umwandlungen erweisen sich, wie alle analogen, als umkehrbar (R. 19, 1; Z. 50, 513). Löst man 5 g Galaktose und 1,5 g Aetzkali mit Wasser zu 50 ccm, so beträgt die Drehung schon nach fünf Minuten nur mehr $\alpha = +13^0 40'$, und sinkt nach 20 Stunden auf $12^0 28'$, und nach 4, 7, 13 und 20 Tagen auf $9^0 50'$, $8^0 12'$, $6^0 42'$ und $5^0 42'$; die specifische Drehung beträgt nach fünf Minuten nur mehr $\alpha_D = +68{,}4^0$, und nach 20 Tagen $\alpha_D = +28{,}5^0$. Bei höherer Temperatur erfolgt die Umlagerung und die Drehungsabnahme bedeutend rascher.

In ähnlicher, aber doch nicht gleicher Weise, wirkt auch Bleiessig ein (R. 15, 92; Z. 46, 669), was schon SVOBODA wahrgenommen, aber unrichtig gedeutet hatte (Z. 46, 107). Lässt man z. B. Galaktoselösung mit überschüssigem Bleiessig zehn Minuten bei 18° bezw. 100° stehen, so sinkt die Rotation auf +24° bezw. +4°, und, wenn man mit Essigsäure angesäuert hat, auf +4,6° bezw. +4°. Erwärmt man 20 procentige Galaktoselösung einmal mit

5 Proc. Aetzkali drei Stunden auf 70°, und ferner mit 60 Proc. Bleioxydhydrat eine Stunde auf 100°, so findet man als Drehungen + 28,5° bezw. + 15°; kochende Salzsäure zerstört 60 bezw. 45 Proc. der umgelagerten Zucker (hauptsächlich Ketosen), und die übrigbleibenden drehen dann + 38,5° bezw. + 28,0°. Neben den Zuckerarten bilden sich übrigens stets auch Säuren, deren Bleisalze gelbe bis stark orangegelbe Färbung besitzen.

Beim anhaltenden Kochen der Galaktose mit Kalkmilch, — nicht aber, nach KILIANI und NAEGELL (B. 35, 3530), mit Barythydrat —, entsteht, wie zuerst CUISINIER (S. ind. 19, 344) wahrnahm, ein dem Saccharin aus d-Glykose analoger Körper (nicht aber, wie CUISINIER glaubte, Saccharin selbst); KILIANI, der ihn näher untersuchte (B. 16, 2625), erkannte ihn als dem Saccharin isomer, nannte ihn Metasaccharin, und zeigte, dass er das Lakton der mit der Glykosaccharinsäure isomeren Metasaccharinsäure $C_6H_{12}O_6$ sei. Er fand das Metasaccharin zunächst in den Mutterlaugen einer dritten isomeren Verbindung, des Iso- oder Maltosaccharins, auf, die sich bei der Behandlung von Milchzucker mit Kalkmilch bildet, aus Galaktose aber nicht erhalten werden kann (CUISINIER, Mon. 1882, 521); indessen ist die Gewinnung des Metasaccharins auf diesem Wege umständlich und auch unsicher (WEHMER und TOLLENS, B. 19, 707), und man geht daher, um es darzustellen, nach KILIANI und SANDA (B. 26, 1649; N. Z. 31, 27) besser direct von der Galaktose aus, ohne jedoch bei Siedetemperatur zu arbeiten, die die Entstehung des Körpers offenbar nicht begünstigt; neben Metasaccharin entsteht aus Galaktose gleichzeitig noch ein weiterer isomerer Körper, das Parasaccharin (s. unten). Nach einer von KILIANI und NAEGELL (B. 35, 3530) verbesserten Vorschrift lässt man zunächst einen Theil Galaktose (350 g) mit zehn Theilen Wasser und 0,5 Theilen frisch bereitetem Kalkhydrat etwa vier Wochen in einer gut verschlossenen Flasche bei Zimmertemperatur (anfangs unter öfterem Umschütteln) stehen, wobei sich in Folge der Sauerstoffabsorption ein luftverdünnter Raum bildet, und nach einigen Tagen eine steife, weisse Gallerte entsteht, die sich aber unter Bräunung und Abscheidung dunkler, basischer Calciumsalze bald wieder löst. Diese Calciumsalze reinigt man auf einer Nutsche durch Abtropfen, Absaugen und Waschen mit Wasser, zerlegt sie mit Kohlensäure und zuletzt mit Oxalsäure, concentrirt die mit Baryumcarbonat neutralisirte Lösung, sättigt sie vorsichtig mit Alkohol, und impft mit einem Splitter metasaccharinsauren

Baryums; lässt man unter öfterem Schwenken einige Wochen stehen, so krystallisirt eine gemischte, hauptsächlich Metasaccharinsäure, aber auch Parasaccharinsäure enthaltende Baryumverbindung. Die von den oben erwähnten dunkeln Calciumsalzen abfiltrirte Flüssigkeit neutralisirt man mit Kohlensäure, concentrirt das Filtrat auf das Doppelte des angewandten Galaktose-Gewichtes, sättigt es mit Alkohol, und lässt es stehen, wobei metasaccharinsaures Calcium krystallisirt; die Mutterlauge neutralisirt man mit Oxalsäure, kocht mit überschüssigem Baryumcarbonat, concentrirt sie, sättigt sie mit Alkohol, und lässt sie einige Zeit in einem geschlossenen Kolben stehen; das abgeschiedene gemischte Baryumsalz vereint man mit dem ersterwähnten Antheile, löst in vier Theilen heissen Wassers, entfärbt mit Knochenkohle, und fügt drei Theile Alkohol hinzu, worauf das Salz in reiner Form krystallisirt, und einen, je nach dem Verhältnisse der Mischung wechselnden, stets aber oberhalb 87° liegenden Schmelzpunkt zeigt. Um nun seine Bestandtheile von einander zu trennen, fällt man das Baryum durch Schwefelsäure, concentrirt das Filtrat zum dicken Syrupe, und lässt diesen mit 2 Vol. absoluten Alkohols in einem geschlossenen Kolben stehen, worauf sich binnen 24 Stunden die Hauptmenge des Metasaccharines als dicke Kruste, und der Rest binnen einigen Tagen abscheidet, wenn man die Mutterlauge abermals zum dicken Syrupe eindampft, und mit $^1/_2$ Vol. absoluten Alkohols vermischt; aus der nunmehr verbleibenden Mutterlauge krystallisirt unmittelbar reines Parasaccharin. Das Metasaccharin löst man in einem Theile heissen Wassers, filtrirt in einem conischen Kolben, spült mit etwas Alkohol von 95 Proc. nach, setzt 1 Vol absoluten Alkohol zu, und lässt, mit Aether gesättigt, 12 Stunden unter Verschluss stehen, wobei es in harten, wasserhellen Krusten krystallisirt.

Die freie Metasaccharinsäure, die man am besten durch Zerlegung des reinen Calciumsalzes mit Oxalsäure erhält, ist unbeständig und beim Eindicken der Lösung erhält man daher sogleich das Lakton $C_6H_{10}O_5$; eine Lösung ihres Baryumsalzes zeigt, mit der äquivalenten Säuremenge zersetzt, Linksdrehung, anfangs $\alpha_D = -27{,}4^0$, nach 48 Stunden $\alpha_D = -27{,}7^0$ (Kiliani und Sanda, a. a. O.), die möglicherweise der Säure selbst, oder einem Gemenge der Säure mit ihrem Laktone zukommt, da dieses für sich allein eine viel grössere Linksdrehung besitzt (s. unten). Durch Kochen der wässerigen Lösung des Laktones mit Alkalien und Erdalkalien oder deren Carbonaten entstehen die meta-

saccharinsauren Salze: $(C_6H_{11}O_6)_2 . Ca + 2 H_2O$ bildet weisse Warzen oder harte Krusten, ist sehr wenig in kaltem, reichlich aber bei längerem Erhitzen in heissem Wasser löslich, und verliert das Krystallwasser bei 120 bis 130° (KILIANI, B. 16, 2625); $(C_6H_{11}O_6)_2 . Ba + 4 H_2O$ krystallisirt leicht in kugeligen Gruppen oder Rosetten glänzender, strahliger Nadeln, die schon bei 85° unter Zersetzung schmelzen, und daher schwer trocken und wasserfrei zu erhalten sind, und löst sich leicht in Wasser, schwierig in Alkohol, und gar nicht in Aether; $(C_6H_{11}O_6)_5 . Cu + 2 H_2O$ erhält man in Warzen länglicher, grüner, mikroskopischer Blättchen, die sich bei 110° zersetzen; ein krystallisirtes Bleisalz wurde gleichfalls beobachtet, während ein Silbersalz nicht erhalten werden konnte (KILIANI, a. a. O.; KILIANI und SANDA, a. a. O.). Das Hydrazid, $C_{12}H_{18}N_2O_5 + H_2O$, krystallisirt in dünnen, bei raschem Erhitzen zwischen 100 bis 105° schmelzenden Blättchen, wenn man 1 g Lakton mit zehn Theilen Wasser und den entsprechenden Mengen Phenylhydrazin und Essigsäure $^1/_2$ Stunde rückfliessend kocht, und die stark concentrirte Masse in möglichst wenig heissem Alkohol löst.

Das Lakton der Metasaccharinsäure, d. i. das Metasaccharin, $C_6H_{10}O_5$, krystallisirt in feinen Nadeln, oder in grossen, schönen, farblosen, sehr vollkommen spaltbaren Tafeln des rhombischen Systemes, vom Axenverhältnisse $a:b:c = 0,6236:1:0,8988$, die bei 135° erweichen, und bei 142° schmelzen (KILIANI, B. 16, 2625). Es schmeckt schwach bitter, reagirt neutral, löst sich leicht in kaltem Wasser und Alkohol, kaum in Aether, und geht beim Stehen der wässerigen Lösung theilweise in die Säure über; es zeigt Linksdrehung ohne Birotation, und zwar beträgt nach KILIANI bei $t = 14°$ und $p = 8$, $\alpha_D = -48,4°$, nach SCHNELLE und TOLLENS (A. 271, 61) bei $c = 7$ bis 10, $-46,7°$ bis $-46,96°$. Beim Erhitzen mit Phenylcyanat auf 165° entsteht die Verbindung $C_6H_6O(CO_2 . NH . C_6H_5)_4$, die, bei 120° getrocknet, ein weisses Pulver vom Smp. 210° bildet, wenig löslich ist, und durch Baryt fast glatt in Anilin, Kohlensäure, und metasaccharinsaures Baryum gespalten wird (TESSMER, B. 18, 2606). Die Reduction des Metasaccharins mit Natriumamalgam verläuft nicht glatt, und man erhält einen Syrup, aus dem Phenylhydrazin eine ölige Verbindung abscheidet (KILIANI und SANDA, a. a. O.); die Reduction mit Jodwasserstoff führt zum normalen Caprolakton, und weiterhin zur normalen Capronsäure (KILIANI, B. 18, 462 und 1555). Bei der Oxydation des Metasaccharins mit zwei Theilen Salpetersäure

von 1,2 specifischem Gewichte bei 50° C. entsteht Metasaccharonsäure, $C_6H_{10}O_7$, d. i. normale Trioxyadipinsäure, identisch (wie es scheint) mit der von LIMPRICHT (A. 165, 269) aus Tribromadipinsäure und Barytwasser gewonnenen. Die freie Trioxyadipinsäure krystallisirt in Blättern oder Rosetten farbloser Tafeln des monoklinen Systemes vom Axenverhältnisse $a:b:c = 0,5046:1:0,9352$, $\beta = 83^\circ 33'$, ist in kaltem Wasser ziemlich, in Alkohol und Aether kaum löslich, scheint bei 146° unter theilweiser Zerlegung in ein Lakton überzugehen, und liefert, mit Jodwasserstoff reducirt, normale Adipinsäure, $C_6H_{10}O_4$. Das Salz $C_6H_8CaO_7 + 4H_2O$ bildet, langsam abgeschieden, sternförmige Wärzchen Wetzstein-förmiger Nadeln, verliert das Krystallwasser bei 110°, ist in kaltem und heissem Wasser nur sehr wenig löslich, löst sich aber in verdünnter Essigsäure und Salzsäure, und giebt mit Chlorcalcium ein lösliches Doppelsalz; $C_6H_8Ag_2O_7$ krystallisirt in schmalen, weissen Täfelchen, $C_6H_8PbO_7$ in weissen Nadeln, $C_6H_8CuO_7 + 4H_2O$ in hellblauen, in Wasser unlöslichen Tafeln, $(C_6H_9O_7)_2.Zn + 7H_2O$ in mikroskopischen, sechsseitigen, monoklinen Tafeln, $C_6H_8BaO_7 + 3H_2O$ ist in Wasser sehr löslich, und krystallisirt daher weit schwieriger (KILIANI, B. 16, 642 und 1555).

Durch Oxydation des Metasaccharins (bequemer des metasaccharinsauren Calciums) mit Hydroperoxyd und Eisensalzen nach RUFF's Methode erhält man die schon weiter oben beschriebene Metasaccharin-Pentose $C_5H_{10}O_4$ oder $CH_2OH.(CHOH)_2.CH_2.COH$; demgemäss kann die Metasaccharinsäure nicht die früher vermuthete Constitution $CH_2OH.(CHOH)_3.CH_2.COOH$ besitzen, sondern ist entweder $CH_2OH.CH_2.(CHOH)_3.COOH$, oder wahrscheinlicher $CH_2OH.(CHOH)_2.CH_2.CHOH.COOH$; auf welche Weise die Laktonbildung erfolgt, bleibt noch ungewiss (KILIANI und NAEGELL, B. 35, 3533).

Zugleich mit der Metasaccharinsäure entsteht, wie erwähnt, bei der beschriebenen Einwirkung des Kalkhydrates auf die Galaktose noch eine weitere isomere Säure, die Parasaccharinsäure. Einfacher als aus den Mutterlaugen von der Krystallisation des metasaccharinsauren Calciums (nach der ursprünglichen Vorschrift von KILIANI und SANDA a. a. O.), erhält man sie aus dem, nach den obigen Angaben KILIANI's und NAEGELL's abgeschiedenen Parasaccharin, indem man dieses durch Kochen mit Calciumcarbonat in das Calciumsalz der Parasaccharinsäure überführt, das man mittelst Oxalsäure zerlegt. Die freie Säure

selbst ist sehr unbeständig, und ergiebt beim Concentriren der Lösung sofort wieder ihr Lakton, das Parasaccharin; sie liefert jedoch gut charakterisirte Salze und Derivate: $(C_6H_{11}O_6)_2 . Ba + 4H_2O$ krystallisirt aus heissem Wasser und Weingeist, oder beim Fällen der wässerigen Lösung mit Alkohol, in kugeligen Gruppen oder Rosetten mikroskopischer, glänzender Prismen und Nadeln, die bereits bei 86° zu einem trüben Glase schmelzen, und daher schwierig zu trocknen und wasserfrei zu erhalten sind; die Calciumverbindung ist in Wasser sehr leicht löslich, und krystallisirt selbst aus der concentrirten, und mit Alkohol versetzten Flüssigkeit nicht aus; das Phenylhydrazid löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, und krystallisirt weder aus der stark eingedickten wässerigen, noch aus der heiss gesättigten alkoholischen Lösung. Das reine Parasaccharin bildet weisse Krystalle, und zeigt Linksdrehung, anfangs $\alpha_D = -30{,}29^0$, nach 15 Stunden $-26{,}13^0$; bei der Oxydation mit Silberoxyd giebt es keine Essigsäure, sondern Glykolsäure und andere Säuren, bei der Oxydation mit Salpetersäure keine Oxalsäure, sondern eine anscheinend dreibasische Säure, vielleicht identisch mit der Oxycitronensäure von PAWOLLECK (A. 178, 150) und LIPPMANN (B. 16, 1078); bei der Reduction mit Jodwasserstoff entsteht α-Aethyl-Butyrolakton, $C_6H_{10}O_2$, identisch mit CHAULAROFF's (A. 226, 338) Lakton der α-Aethyl-γ-Oxybuttersäure:

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad CO\text{———}O \\ \qquad\qquad\quad\ | \qquad\quad\ \ | \\ CH_3 . CH_2 . CH . CH_2 . CH_2 . \end{array}$$

Hiernach scheint also Parasaccharinsäure eine der beiden folgenden Constitutionsformeln zu haben:

$$\begin{array}{c} COOH \\ | \\ (CH_2OH) . (CHOH) . CH . (CHOH) . (CH_2OH), \text{ oder} \end{array}$$

$$\begin{array}{c} COOH \\ | \\ (CH_2OH) . CH_2 . C(OH) . (CHOH) . (CH_2OH) \end{array}$$

(KILIANI und SANDA, a. a. O.), zwischen denen aber die Wahl vorerst unentschieden bleibt (KILIANI und NAEGELL, B. 35, 3533).

Schwefelsäure und Salzsäure. Die Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Galaktose verläuft, nach HÖNIG und SCHUBERT (M. 6, 747), jener auf Traubenzucker analog, und führt (durch Reversion?) zu einem Dextrin-artigen Endproducte $(C_6H_{10}O_5)_n$; THUDICHUM (J. pr. II, 25, 19) erhielt durch längeres Er-

hitzen seiner „Cerebrose“ mit Schwefelsäure auf 120 bis 130° eine Säure $C_6H_{12}O_6$, die nicht reducirend wirkte, die PETTENKOFER'sche Reaction zeigte, und ein Salz $C_6H_{10}BaO_6$ lieferte; sie wurde cerebrosische Säure genannt, einer weiteren Untersuchung, derer sie sehr zu bedürfen scheint, jedoch nicht unterworfen.

Mittelst concentrirter Salzsäure stellten GRIMAUX und LEFÈVRE (C. r. 103, 146) auch aus Galaktose, ebenso wie aus d-Glykose, einen Dextrin-ähnlichen Stoff dar, der ein Drehungsvermögen $\alpha j = +80^0$ besass, und etwa zehnmal schwächer reducirend wirkt als Traubenzucker.

Beim anhaltenden Kochen von Galaktose mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure entsteht etwas Ameisensäure, etwas Furol, viel Humussubstanz, sowie Lävulinsäure (TOLLENS und KENT, a. a. O.; TOLLENS, N. Z. 19, 159; BERTHELOT und ANDRÉ, C. r. 123, 567; STOKLASA, Z. B. 23, 295). CONRAD und GUTHZEIT (B. 18, 2906; 19, 2575 und 2849) gewannen bei 17 stündigem Kochen von 10,5 g Galaktose mit 25 ccm verdünnter Schwefelsäure (1,8 g H_2SO_4 enthaltend): 0,17 g Humus, 0,30 g Lävulinsäure und andere Säuren, 0,13 g Ameisensäure, und beim Kochen von 10,5 g Galaktose mit 50 ccm Salzsäure (enthaltend 4,84 bis 4,87 g HCl): 1,60 bis 1,77 g Humus (von 63,2 bis 63,8 Proc. Kohlenstoff- und 3,7 bis 4,2 Proc. Wasserstoff-Gehalt), 2,84 bis 2,85 g Lävulinsäure und andere Säuren, und 1,05 bis 1,11 g Ameisensäure.

Salpetersäure. Durch Oxydation mit Salpetersäure erhält man aus d-Galaktose d-Galaktonsäure, Traubensäure, und als Hauptproduct Schleimsäure (FUDAKOWSKY, B. 9, 42). SCHEELE entdeckte diese 1780 bei der Oxydation des Milchzuckers, und ausserdem entsteht sie, nach FISCHER und HERTZ (B. 25, 1247) noch bei der Oxydation der l-Galaktose (s. diese), nach FISCHER und MORRELL (B. 27, 382) bei Oxydation der α-Rhamnohexose (s. diese), und nach KILIANI und SCHEIBLER (B. 22, 517) in geringer Menge bei Oxydation des Quercits; da aber l-Galaktose und α-Rhamnohexose in der Natur bisher gar nicht, Quercit nur in einzelnen seltenen Fällen nachgewiesen wurde, so pflegt man aus der Entstehung von Schleimsäure mit mehr oder minder grosser Wahrscheinlichkeit auf die Gegenwart von d-Galaktose (oder d-Galaktose-liefernder Gruppen) zurückzuschliessen.

Zur Darstellung der Schleimsäure geht man in der Regel vom Milchzucker aus; man lässt 100 g von diesem mit 1200 ccm Salpetersäure von 1,15 specifischem Gewichte im Wasserbade

langsam bis zu einem Volum von 200 ccm einkochen, verdünnt die erkaltete dickliche Masse mit 200 ccm Wasser, filtrirt die ausgefallene Schleimsäure nach einigen Tagen ab, und wäscht sie mit 500 ccm Wasser aus. Die Ausbeute beträgt etwa 40 Proc., während man aus Galaktose selbst etwa das Doppelte, in der Regel 77 bis 78 Proc., erhält (TOLLENS und KENT, A. 277, 222; Z. 35, 42). Die Schleimsäure hat die Formel $C_6H_{10}O_8$, oder $COOH.(CHOH)_4.COOH$, und ihre Configuration ist nach FISCHER (B. 24, 2683), sowie FISCHER und MORRELL (B. 27, 382):

```
      COOH
       |
    H—C—OH
       |
   HO—C—H
       |
   HO—C—H
       |
    H—C—OH
       |
      COOH.
```

Sie stellt ein sandiges, nicht hygroskopisches, mikrokrystallinisches, aus rhombischen Säulen bestehendes Pulver dar, lässt unter dem Mikroskope kleine schiefwinkelige, theilweise äusserst spitzige Prismen erkennen (BEHRENS), und schmilzt nach SKRAUP (M. 14, 480) unter starker Gasentwickelung bei 225°; TOLLENS (B. 18, 26; Z. 36, 221), LIPPMANN (B. 20, 1004), KILIANI und SCHEIBLER (B. 22, 518), KÖHLER (N. Z. 24, 292), und Andere, hatten bei langsamem Erhitzen den Smp. 206 bis 208°, bei raschem 212 bis 215° gefunden. Die Schleimsäure ist, wie dies ihre völlig symmetrische Configuration bedingt, optisch-inactiv, und wirkt nicht reducirend (KILIANI, B. 14, 2529); ihre elektrische Leitfähigkeit ist gering (OSTWALD, J. pr. II, 32, 342), wird aber durch Zusatz von Borsäure etwas erhöht (MAGNANINI, Z. Ph. 11, 281); die Verbrennungswärme beträgt, nach STOHMANN (Z. Ph. 10, 418), bei constantem Volum 2308,3 cal. für 1 g, und 484,7 Cal. für 1 g-Mol., bei constantem Drucke 483,9 Cal. für 1 g-Mol.; die Bildungswärme 425,1 Cal. Die Schleimsäure ist in Alkohol und Aether fast unlöslich, und bedarf von kaltem Wasser nach TOLLENS (Z. 36, 221) bei 14° C. 300 Theile, nach CREYDT (Z. 37, 137) 312,5 Theile zur Lösung. Verschiedene Forscher fanden, dass sie sich in 60 bis 80 Theilen siedenden Wassers löst; die grossen Differenzen dieser Beobachtungen beruhen darauf, dass,

je nach der Dauer und Intensität der Erhitzung, die Bildung eines leicht löslichen Schleimsäure-Laktones stattfindet (FISCHER, B. 24, 2141). In Lösungen von Natrium- oder Ammoniumcarbonat löst sich Schleimsäure leichter als in Ammoniak, was bei Trennungen von Calciumoxalat und dergleichen Salzen zu beachten ist (TOLLENS, Z. 41, 894); ziemlich leicht löslich ist sie in Borsäure-Lösungen (KLEIN, C. r. 96, 1082).

Unterwirft man Schleimsäure der trockenen Destillation, so entsteht, neben etwas Furol (und vielleicht auch Furan), viel Brenzschleimsäure, d. i. Furancarbonsäure, $C_5H_4O_3$, und bei sehr gelindem Erhitzen auch etwas Dehydroschleimsäure, d. i. 2,5-Furandicarbonsäure, $C_6H_4O_5$ (HOUTON, A. ch. II, 9, 365; SCHIFF, C. 87, 907; KLINCKHARDT, J. pr. II, 25, 41); ausserdem bildet sich noch eine zweite Säure, die Isobrenzschleimsäure (LIMPRICHT und ROHDE, A. 165, 256 und 298). OLIVIERI und PERATONER (G. 19, 633) hatten ihre Existenz in Abrede gestellt, nach SIMON (C. r. 130, 255) und CHAVANNE (C. r. 133, 1675; 136, 49) aber mit Unrecht, da sie die Säure vermuthlich nur in Folge ihrer grossen Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen übersahen (Bl. III, 29, 337). Die Darstellung der Substanz gelingt am besten, wenn man 350 g Schleimsäure mit 550 g feingepulvertem Kaliumsulfat rasch auf freiem Feuer erhitzt, und vom Destillate, das, bei 100 bis 160° aufgefangen, etwa 275 g beträgt, im Vacuum 215 g abdestillirt, worauf dann der Rückstand beim Abkühlen krystallinisch erstarrt; die Isobrenzschleimsäure, $C_5H_4O_3$, eine Isomere der 2,4-Furandicarbonsäure aus Cumalinsäure (FEIST, B. 34, 1993), krystallisirt aus Wasser mit 2 Mol. Krystallwasser in weissen Nadeln vom Smp. 85°, aus Chloroform oder Benzol in wasserfreien Nadeln vom Smp. 95°, ist in kaltem Wasser, Alkohol und Aether leicht, in Schwefelkohlenstoff kaum löslich, und giebt mit verdünnter, nicht saurer Eisenchloridlösung eine intensiv grünblaue Färbung. CHAVANNE (C. r. 134, 1439) ist geneigt, sie eher für ein Phenol zu halten, als für eine Säure.

Beim mehrstündigen Erhitzen von Schleimsäure mit drei bis vier Theilen Wasser auf 175 bis 180° wird gleichfalls viel Brenzschleimsäure gebildet (TOLLENS und KENT, Z. 35, 44). Erhitzt man Schleimsäure mit einem Theile höchst concentrirter Chlor- oder Bromwasserstoffsäure acht Stunden auf 150°, so erhält man, neben Kohlensäure und etwas Diphenylenoxyd, $C_{12}H_{18}O$, Dehydroschleimsäure, die, für sich erhitzt, Kohlensäure, Brenzschleimsäure, und etwas Furol liefert, und mit Bromwasser gekocht

in Kohlensäure und Fumarsäure, $C_4H_4O_4$, zerfällt (HEINZELMANN, A. 193, 187; KLINKHARDT, a. a. O.; SEELIG, B. 12, 1081; FITTIG, B. 9, 1198; SCHIFF, a. a. O.). Durch längeres rückfliessendes Kochen von Schleimsäure mit concentrirter Bromwasserstoffsäure wird ebenfalls Dehydroschleimsäure gebildet (HILL, Am. 25, 439), ebenso auch nach YODER und TOLLENS (B. 34, 3448; Z. 51, 935), wenn man 50 g Schleimsäure mit 100 ccm concentrirter Schwefelsäure 40 Minuten im Glycerinbade auf 133 bis 137° erhitzt (während verdünntere Säure, oder Eisessig, auch bei 181 bis 218° ohne Wirkung bleiben). Die Ausbeute an völlig reiner Dehydroschleimsäure, zu deren Gewinnung TOLLENS und YODER genaue Vorschriften gaben, beträgt etwa 24 Proc.; erwärmt man 2 bis 5 mg der Substanz mit 2 ccm concentrirter Schwefelsäure und 1 bis 4 mg Isatin vorsichtig über einer kleinen Flamme auf 145 bis 155°, so nimmt die Lösung eine stark violettblaue Färbung an, und auf einer ähnlichen Reaction beruht es offenbar, dass unter den nämlichen Umständen auch die Schleimsäure selbst bei 130 bis 140° (also bei der, den Uebergang in Dehydroschleimsäure fördernden Temperatur) eine Flüssigkeit von eigenthümlicher grüner Farbe ergiebt, die ein charakteristisches, durch zwei bei den Linien α und β des Strontiums liegende Streifen ausgezeichnetes Absorptions-Spectrum zeigt.

Mit zwei Theilen Schwefelbaryum im geschlossenen Rohre sechs Stunden auf 200 bis 210° erwärmt, liefert die Schleimsäure viel α-Thiophencarbonsäure, $C_4H_3S.COOH$, und vielleicht auch etwas Thiophen-Dicarbonsäure (PAAL und TAFEL, B. 18, 456); alle diese Zersetzungen, sowie die Entstehung von Pyrrol aus schleimsaurem Ammonium (s. weiter unten), lassen sich nach PAAL (C. 90b, 948) am besten in dem Sinne erklären, dass die Gruppe $(CHOH)_4$ der Schleimsäure zunächst unter Wasserverlust in $—C.(OH){=}CH—CH{=}C(OH)—$, die tautomere Form des γ-Diketonrestes $—CO.CH_2.CH_2.CO—$, und weiterhin in die Gruppe $—CO.\overset{|}{C}H.\overset{|}{C}H.CO—$ übergeht, die bekanntlich sehr geneigt ist, sich zu Körpern der Reihe des Furans $\begin{matrix} CH{=}CH \\ | \\ CH{=}CH \end{matrix}\!\!>\!O$, Thiophens $\begin{matrix} CH{=}CH \\ | \\ CH{=}CH \end{matrix}\!\!>\!S$, und Pyrrols $\begin{matrix} CH{=}CH \\ | \\ CH{=}CH \end{matrix}\!\!>\!N.H$, zusammenzuschliessen.

Bei der Kalischmelze ergiebt die Schleimsäure Oxalsäure, und diese entsteht auch, neben Kohlensäure und Traubensäure, bei der Oxydation mit Salpetersäure (GAY-LUSSAC, P. 17, 171; HAGEN, P. 71, 531). Von der isomeren Alloschleimsäure (s. diese), die FISCHER durch Erhitzen von Schleimsäure mit Pyridin erhielt (B. 24, 2136), werden beim Kochen von Schleimsäure mit zehnprocentigem Alkali keine nachweisbaren Mengen gebildet (HOLLEMAN, R. 17, 323). Die Oxydation von Schleimsäure mit Kaliumpermanganat liefert nach FISCHER und CROSSLEY Traubensäure (B. 27, 394); die mit Hydroperoxyd und Ferrosalz lässt eine intensiv violett gefärbte Substanz entstehen, deren Natur noch unaufgeklärt ist (FENTON, C. 98b, 17). Die Reduction mit Jodwasserstoff führt zur normalen Adipinsäure, $C_6H_{10}O_4$, erfolgt aber nur sehr allmählich, und nur zu einem gewissen Theile (CRUM-BROWN, A. 125, 119). Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Schleimsäure bei 120° entsteht nach BODE (A. 132, 95) α-Chlormukonsäure, $C_6H_4Cl_2O_4$, die sich mittelst Natriumamalgam schrittweise zu Mukonsäure, $C_6H_6O_4$, Hydromukonsäure, $C_6H_8O_4$, und Adipinsäure, $C_6H_{10}O_4$, reduciren lässt (MARQUARDT B. 2, 385; LIMPRICHT, B. 4, 805; BAEYER, B. 18, 680). Das primäre Reactionsproduct scheint jedoch nicht α-Chlormukonsäure selbst, sondern deren Chlorid $C_6H_2Cl_4O_2$ zu sein (LIÈS-BODART, A. 100, 325; WICHELHAUS, A. 135, 250); RUHEMANN und DUFTON (S. 57, 931; 59, 26 und 750, Chz. 14, 1603) beobachteten ausserdem noch eine isomere β-Dichlormukonsäure, etwas Tetrachloradipinsäure, und etwas Phosphor-Dichlormukonsäure-Chlorid, $COCl.CHOH.CCl(POCl_2).CCl(POCl_2).CHOH.COCl$, das beim vorsichtigen Erwärmen mit Wasser in eine schön krystallisirte Phosphor-Dichlorschleimsäure, $COOH.CHOH.CCl(POCl_2).CCl(POCl_2).CHOH.COOH$, übergeht.

Die sogenannte Paraschleimsäure, die MALAGUTI (A. 15, 179) und LAUGIER (A. ch. II, 72, 81) beim Kochen von Schleimsäure mit Wasser erhalten haben wollten, ist in Wirklichkeit, wie FISCHER (B. 24, 2141), sowie auch RUHEMANN und DUFTON (S. 59, 570) erkannten, das Lakton der Schleimsäure. Zu seiner Darstellung kocht man 30 g der Säure mit zwei Litern Wasser 20 bis 30 Minuten, dampft die klare Lösung über freiem Feuer bis auf 200 ccm ein, filtrirt nach dem Abkühlen von ausgefallener Schleimsäure ab, und verdunstet im Vacuum bei 50° zum dünnen Syrup; diesen zieht man mit reinem trockenem Aceton aus, dunstet das Filtrat im Vacuum über Schwefelsäure ein, erschöpft

nochmals mit Aceton, wobei Reste Schleimsäure zurückbleiben, und erhält nunmehr beim Verdunsten einen dicken, klaren, in Wasser, absolutem Alkohol, Aether, und Aceton leicht löslichen Syrup des Laktones $C_6H_8O_7$. Analog dem Laktone der d-Zuckersäure ist dieses eine Laktonsäure, reagirt daher stark sauer, braucht in der Wärme zur Neutralisation doppelt so viel Alkali als in der Kälte, und lässt dann, angesäuert, Schleimsäure krystallisiren; auch fällt aus der Lösung in verdünnter Natronlauge in der Kälte langsam, und beim Erwärmen (falls die Concentration genügt) sofort, schleimsaures Natrium aus, und die reine wässerige Lösung des Laktones scheidet ebenfalls beim Erwärmen im Wasserbade rasch, bei Zusatz starker Salz- oder Salpetersäure sogar momentan Schleimsäure ab. Reducirt man das Schleimsäurelakton in schwach saurer Lösung mittelst Natriumamalgam, so entsteht zunächst eine der Glykuronsäure analoge Aldehydsäure, $C_6H_{10}O_7$, die einen gelblichen, stark reducirenden, bei der Oxydation wieder Schleimsäure ergebenden Syrup darstellt (FISCHER, B. 23, 937 und 24, 2141; FISCHER und HERTZ, B. 25, 1247), der nach NEUBERG (H. 31, 564) Farbenreaction mit α-Naphtol, Orcin und Phloroglucin zeigt, und weiterhin, neben etwas Dulcit, i-Galaktonsäure $C_6H_{12}O_7$ ergiebt (s. diese). Da sich letztere in ihre beiden optisch-activen Componenten, die d- und l-Galaktonsäure, spalten lässt (s. weiter unten), so ist das Lakton der Schleimsäure als ein Gemisch gleicher Theile d- und l-Lakton anzusehen, woraus sich auch seine optische Inactivität erklärt; in Folge der symmetrischen Configuration der Schleimsäure werden offenbar ihre beiden Carboxylgruppen in gleicher Weise reducirt, und die entstehende einbasische Säure ist in zwei optisch-active Componenten zerlegbar, die bei der Oxydation beide wieder Schleimsäure geben müssen (FISCHER und HERTZ, a. a. O.).

Von den Salzen der Schleimsäure sind zahlreiche bekannt. Das Salz $C_6H_8K_2O_8 + {}^1/_2 H_2O$ bildet weisse, körnige, in acht Theilen heissen Wassers lösliche, in Alkohol unlösliche Krystalle, $C_6H_9KO_8 + H_2O$, wasserhelle, viel leichter lösliche Säulen; nach SCHMITT und COBENZL (B. 17, 599) liefert bei 180 bis 200° ersteres Dehydroschleimsäure, letzteres Brenzschleimsäure, nach PHELPS und HALE (Am. 25, 439) sowie YODER und TOLLENS (B. 34, 3459) ist aber diese Angabe unrichtig, auch krystallisirt $C_6H_8K_2O_8$ wasserfrei. Ein Doppelsalz $3\,C_6H_9KO_8 . Cr_2O_3 + 6\,H_2O$ entsteht bei der Einwirkung von Kaliumbichromat auf Schleimsäure (SOHST und TOLLENS, A. 245, 25). Das Salz $C_6H_8Na_2O_8$ erhält man, bei

langsamem Verdunsten, in grossen, wasserhellen, triklinen Säulen, die nach JOHNSON (A. 94, 224) $3^1/_2$, nach HAGEN (P. 71, 531) $4^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthalten, wovon 4 Mol. bei 100° entweichen; aus siedender Lösung fällt es nach MALAGUTI (C. r. 22, 854) in weissen Körnern mit $^1/_2$ Mol. Krystallwasser aus, und löst sich in 122 Theilen kaltem und 15 Theilen siedendem Wasser. Viel leichter löslich ist das saure Salz $C_6H_9NaO_8 + 3^1/_2H_2O$; versetzt man seine Lösung mit Thalliumnitrat, so scheidet sich das Thalliumsalz ab, dessen rechtwinkelige, sehr stark lichtbrechende Stäbchen nach BEHRENS zum mikroskopischen Nachweise der Schleimsäure dienen können. Ein Lithiumsalz der Schleimsäure beobachtete GMELIN (P. 16, 55) in Gestalt kleiner, in Wasser leicht löslicher Spiesse. Die Verbindung $C_6H_8(NH_4)_2O_8$ ist, nach MALAGUTI (a. a. O.) schön krystallisirt, und löst sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser; bei der trockenen Destillation, oder beim Erhitzen mit Glycerin auf 180 bis 200° zersetzt sie sich, und giebt, neben Kohlensäure und Ammoniak, zunächst vermuthlich Furan, und weiterhin Pyrrol C_4H_5N und Carbopyrrolamid $C_5H_6N_2O$ (SCHWANERT, A. 116, 278; GOLDSCHMIDT, Z. ch. 1867, 280; BELL, B. 10, 1861 und 9, 935). Lässt man eine Lösung von schleimsaurem Ammonium mit einigen Cubikcentimetern fauliger PASTEUR'scher Nährlösung bei 15 bis 20° längere Zeit (25 Tage) stehen, so unterliegt sie, unter dem Einflusse nicht näher bekannter Spaltpilze, einer Art schleimiger Gährung, und es entsteht anfangs etwas Pyrrol, später kohlensaures Ammoniak, etwas Buttersäure, und freie Kohlensäure, aber kein Wasserstoff; bei 30 bis 40° C. ist auch nach 40 Tagen noch etwas Pyrrol nachweisbar, wenn man die Flüssigkeit mit Schwefelsäure destillirt, und das Destillat mit Aether ausschüttelt (CISZKIEWICZ, Dissert. 1879; LIPPMANN, B. 25, 3218). Das saure schleimsaure Ammonium, $C_6H_9(NH_4)O_8 + H_2O$, krystallisirt in dünnen weissen Nadeln und ist viel löslicher als das neutrale (JOHNSON a. a. O.); Natrium-Ammonium-Salze, analog jenen der Traubensäure, konnten SOHST und TOLLENS (Chz. 11, 99) nicht erhalten. Ein schön krystallisirtes Hydroxylamin-Salz,

$$C_6H_8(NH_4O)_2O_6,$$

beobachtete SCHRÖTTER (M. 9, 445). Die Methylamin-Verbindung $C_6H_{10}O_8(NH_2.CH_3)_2$ bildet Krystalle, die sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol lösen, und giebt bei der trockenen Destillation Methylpyrrol (identisch mit dem von CIAMICIAN und DENNSTEDT, B. 17, 2951, aus Pyrrolkalium und Jodmethyl dargestellten), und

Dimethyl-Carbopyrrolamid (BELL, a. a. O.); die Aethylamin-Verbindung $C_6H_{10}O_8(NH_2.C_2H_5)_2$ krystallisirt aus kaltem Wasser oder Alkohol wasserfrei, aus heissem Wasser in schönen, aber leicht verwitternden Prismen mit 8 Mol. Krystallwasser, und liefert bei der trockenen Destillation Aethylpyrrol, Diäthyl-, und Triäthyl-Carbopyrrolamid; dagegen spalten die analogen Diäthylamin-, Triäthylamin-, und Diisoamylamin-Verbindungen beim Erhitzen die betreffenden Basen unzersetzt wieder ab (BELL, a. a. O.).

Mit Boraten, Arseniaten, Wolframaten, Molybdaten, u. s. f., sowie mit Titanoxyd und Antimonoxyd treten die schleimsauren Alkalien zu eigenthümlichen complexen Verbindungen zusammen. Die des Natriumsalzes mit Antimonoxyd z. B. hat nach KLEIN die Zusammensetzung $C_4H_4(OH)_3(SbO)<^{COOH}_{COONa}$ (C. r. 96, 1082; 97, 1437), nach HENDERSON und PRENTICE aber $C_6H_8O_8 = Sb.O.Na + 3H_2O$, und bildet ein krystallinisches, in kaltem Wasser kaum lösliches Pulver (S. 67, 1037; 69, 1453); ähnliche Verbindungen sind $C_6H_8O_8 = Sb.O.K + C_6H_9KO_8 + 6H_2O$ und $C_6H_8O_8 = Sb.O.NH_4 + C_6H_9(NH_4)O_8 + 7H_2O$, aus denen, sowie aus den analogen Arsenverbindungen, anscheinend auch die freien Säuren $C_6H_8O_8 = Sb.OH$ und $C_6H_8O_8 = As.OH$ abgeschieden werden können, die sich als ziemlich beständig erweisen. Mit Kalium-Wolframat entsteht das Salz $C_6H_7O_8K = WO_2 + 3H_2O$ in kleinen, glänzenden, in Wasser leicht löslichen Krystallen; mit den Alkali-Molybdaten bilden sich Verbindungen vom Typus $C_6H_9KO_8 + 2(C_6H_7KO_8 = MoO_2) + xH_2O$, die sich leicht in Wasser lösen, unbeständig sind, und leicht in einfachere Verbindungen übergehen, z.B. $C_6H_7O_8K = MoO_2 + xH_2O$, deren weisse wasserlösliche Krystalle sich schon bei 90° zu zersetzen beginnen; eine Verbindung $C_6H_7KO_8.TiO + 3H_2O$ scheidet sich beim Eintragen von Titanhydrat in eine siedende Lösung schleimsauren Kaliums in weissen Nadeln aus, die sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol lösen (HENDERSON, WHITEHEAD und ORR, S. 75, 552 und 557; C. 99, 1158).

$C_6H_8BaO_8 + 1^1/_2 H_2O$, $C_6H_8SrO_8 + H_2O$, $C_6H_8CaO_8 + 1^1/_2 H_2O$, sowie $C_6H_8MgO_8 + 2H_2O$ bilden krystallinische, körnige, in Wasser fast unlösliche, in Essigsäure in frisch gefälltem Zustande etwas lösliche Niederschläge (HAGEN, a. a. O.). Nach PERSONNE und RIGAULT (C. r. 50, 782), sowie nach BÉCHAMP (Bl. III, 3, 770), ist das Calciumsalz einer Art Gährung fähig; 120 g Schleimsäure, 150 g Kreide, 30 g Syntonin, und 1000 g

Wasser lieferten, nach neunmonatlichem Stehen, viel Kohlensäure, keinen Wasserstoff, etwas Alkohol, 2 bis 3 g buttersaures und 56 g essigsaures Natrium (BÉCHAMP); PERSONNE und RIGAULT beobachteten aber auch Wasserstoff, und gaben die Zersetzungsgleichung

$$3\,C_6H_{10}O_8 = 3\,C_2H_4O_2 + C_4H_8O_2 + 8\,CO_2 + 10\,H.$$

Das schleimsaure Silber, $C_6H_8Ag_2O_8$, ist nach HESS (A. 30, 312) ein weisser, käsiger Niederschlag, der zu einem amorphen, lichtempfindlichen Pulver eintrocknet, unter dem Mikroskope aber nach BEHRENS sehr kleine rechtwinklige Stäbchen erkennen lässt, und die Quecksilbersalze verhalten sich ähnlich (MALAGUTI, a. a. O.); $C_6H_8PbO_8 + H_2O$ scheidet sich als weisse, in Wasser schwer lösliche Masse ab, zeigt unter dem Mikroskope rechtwinklig verzweigte Nadeln, Kreuze, und Sterne (BEHRENS), und giebt, beim Erwärmen mit überschüssigem Bleiessig, $C_6H_4Pb_3O_8$ und andere basische Verbindungen; ein complexes, Blei und Kalium enthaltendes Salz entsteht beim Kochen neutralen, schleimsauren Kaliums mit Bleioxyd, wobei je 2 Mol. des letzteren auf 1 Mol. des ersteren in Lösung gehen (KAHLENBERG und HILLYER, Am. 16, 941); $C_6H_8CuO_8 + {}^1/_2\,H_2O$ gewann GMELIN (P. 16, 55) als blauweisses Pulver, und beobachtete auch ein basisches apfelgrünes Salz; das Zinksalz zeigt nach BEHRENS unter dem Mikroskope charakteristische schiefwinklige Säulchen; $C_6H_8FeO_8 + 2\,H_2O$ bildet sich beim Versetzen des Natriumsalzes mit Eisenvitriol, und stellt eine gelbweisse, bei 160° verglimmende Masse dar (HAGEN, a. a. O.); auf seiner Bildung beruht wahrscheinlich die sehr charakteristische, gelbe bis rothgelbe Färbung, die beim Versetzen von Schleimsäure mit Eisenchlorid (100 ccm Wasser mit zwei Tropfen concentrirter Eisenchloridlösung und zwei Tropfen starker Salzsäure) hervortritt (BERG, Bl. III, 11, 882).

Schleimsaures Anilin, $C_6H_{10}O_8(C_6H_7N)_2$, krystallisirt in gelben, leicht in heissem Wasser, nicht in Alkohol löslichen Tafeln, giebt bei 115° das schön krystallisirte, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, sowie in verdünnten Säuren schwer lösliche Schleimsäureanilid, $C_6H_8\left(N<^{H}_{C_6H_5}\right)O_6$, und liefert bei der trockenen Destillation Phenylpyrrol, $C_{10}H_9N$, und Tetroldianil, $C_{16}H_{14}N_2$; das sehr ähnliche Toluidinsalz, $C_6H_{10}O_8(C_7H_9N)_2$, giebt auf gleiche Weise das Schleimsäuretoluid, $C_6H_8\left(N<^{H}_{C_7H_7}\right)O_6$, bezw. Toluylpyrrol,

$C_{11}H_{11}N$, und Tetrolditolyl, $C_{18}H_{18}N_2$ (Lichtenstein, B. 14, 933 und 2093; Köttnitz, J. pr. II, 6, 138). Nach Pictet und Steinmann (C. 1902, 1297) vollzieht sich aber der Abbau bei dieser trockenen Destillation in mehreren, bei entsprechender Versuchsanordnung einzeln festzuhaltenden Stadien: Erhitzt man das Anilinsalz, $(C_6H_5.NH_2).COOH.(CHOH)_4.COOH.(NH_2.C_6H_5)$, eine Stunde auf nicht ganz 240°, so spaltet es zunächst 3 Mol. Wasser ab, und giebt dehydroschleimsaures Anilin

$$\begin{array}{c} CH{-}CH \\ \| \quad \| \\ (C_6H_5.NH_2).COOH.C \quad C.COOH.(NH_2.C_6H_5); \\ \diagdown O \diagup \end{array}$$

dieses geht weiterhin, unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser und Umlagerung, in

$$\begin{array}{c} CH{-}CH \\ \| \quad \| \\ HOOC.C \quad C.COOH.(NH_2.C_6H_5) \\ \diagdown N \diagup \\ \cdot \\ C_6H_5 \end{array}$$

über, d. i. das saure Anilinsalz der Phenylpyrrol-α-α'-Dicarbonsäure; sodann spaltet dieses 1 Mol. Kohlensäure ab, und wird zu

$$\begin{array}{c} CH{-}CH \\ \| \quad \| \\ H.C \quad C.COOH.(NH_2.C_6H_5), \\ \diagdown N \diagup \\ \cdot \\ C_6H_5 \end{array}$$

d. i. das neutrale Anilinsalz der Phenylpyrrol-α-Monocarbonsäure; diese endlich zerfällt oberhalb 240° in Anilin, Kohlensäure, und Phenylpyrrol.

Die Chinin-, Cinchonin-, und Strychnin-Salze der Schleimsäure, die auf je 1 Mol. Säure 2 Mol. der Base enthalten, krystallisiren in schönen Nadeln und Prismen, und sind völlig einheitlicher Natur (Ruhemann und Dufton, S. 59, 750).

Ein Monophenylhydrazid der Schleimsäure, $C_6H_9O_7.N_2H_2.C_6H_5$, scheidet sich bei mehrstündigem Stehen der wässerigen Lösung des Schleimsäurelaktones mit Phenylhydrazin ab, und bildet farblose, bei 190 bis 195° unter Zersetzung schmelzende Blätter (Fischer, B. 24, 2141). Beim Erhitzen mit überschüssigem Phenylhydrazin auf 120 bis 140° entsteht das Doppelhydrazid

$C_{18}H_{22}N_4O_6$, in blassgelben Blättchen vom Smp. 238 bis 240°, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer, leicht aber in siedendem Phenylhydrazin löslich sind (BÜLOW, A. 236, 194); kocht man Schleimsäure mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat, so lässt sich die nämliche Verbindung schon bei 100° darstellen (MAQUENNE, Bl. III, 48, 719). Bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Schleimsäure erhielten CURTIUS und MÜLLER (B. 34, 2796) ebenfalls Schleimsäure-Hydrazid; durch Diazotiren giebt dieses Schleimsäure-Azid $\begin{array}{l} CHOH.CHOH.CON_3 \\ | \\ CHOH.CHOH.CON_3 \end{array}$, das beim Kochen mit Alkohol in Weinsäure-Aldehyd bezw. dessen Urethan, und in Carbaminsäure-Azid $NH_2.CON_3$ zerfällt, — eine Reaction, deren nähere Erklärung noch aussteht.

Löst man einen Theil Schleimsäure in vier Theilen Schwefelsäure, fügt vier Theile Methylalkohol zu, und lässt 24 Stunden stehen, so erhält man den Dimethylester der Schleimsäure, $C_6H_8(CH_3)_2O_8$, der in farblosen sechsseitigen Tafeln vom Smp. 174° krystallisirt, und sich schwer in kaltem Weingeist (in 200 Theilen), leicht in heissem Wasser löst (LIMPRICHT, A. 165, 225). In sehr hoher Ausbeute (91 Proc.) gewannen ihn FISCHER und SPEIER (B. 28, 3255), indem sie 5 g reine Schleimsäure mit 25 g trockenem absolutem Methylalkohol und 0,75 g Salzsäure im Einschlussrohre 24 Stunden auf 100° erhitzten; er ist in kaltem Methylalkohol fast unlöslich, und schmilzt, wenn völlig rein, erst bei 205° unter Gasentwickelung (HOLLEMAN, R. 17, 326). Der Monoäthylester (Aethylschleimsäure), $C_6H_9(C_2H_5)O_8 + 3H_2O$, entsteht aus dem Diäthylester (s. diesen) beim Kochen mit Alkohol, sowie aus der Lösung des Schleimsäurelaktones in absolutem Alkohol beim Erhitzen mit Spuren Mineralsäuren (LIMPRICHT, a. a. O.; FISCHER, B. 24, 2141); er reagirt sauer, giebt krystallisirte Salze, und bildet wasserhaltig seidenglänzende, in Wasser und Alkohol lösliche Nadeln vom Smp. 100°, wasserfrei aber matte, weisse, in Wasser leicht, in absolutem Alkohol schwer lösliche Krystalle, die nach FISCHER bei 175°, nach MALAGUTI (a. a. O.) bei 190° schmelzen. Ein Triacetat des Laktones der Aethylschleimsäure

$$(COO.C_2H_5).(CHO.C_2H_2O)_3.(CH\overset{O}{\widehat{O\ .\ C}}O)$$

entsteht nach SKRAUP und FORTNER (M. 15, 201) beim Acetyliren des Schleimsäure-Diäthylesters (s. unten) mit Chloracetyl unter

Druck oder bei höherer Temperatur, und zwar unter dem Einflusse der nascirenden Salzsäure; man trennt es vom Tetracetate des Diäthylesters durch wiederholtes Auslaugen mit drei Theilen Aceton, und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus einem Theile heissem Aceton. Es bildet Krystalle vom Smp. 122°, lässt sich unzersetzt destilliren, ist optisch-inactiv, löst sich nicht in Aether, kaum in Wasser und Alkalien, wird aus der kalt gesättigten Chloroformlösung durch Alkohol gefällt, löst sich in drei Theilen kaltem Aceton, sowie unzersetzt in kalter concentrirter Schwefelsäure, und giebt bei der Verseifung mit verdünnten heissen Mineralsäuren glatt Schleimsäure. Benzylamin erzeugt eine krystallisirte, bei 182 bis 184° schmelzende Verbindung, alkoholisches Ammoniak liefert verschiedene Zersetzungsproducte, darunter Mucamid, und alkoholische Natronlauge ergiebt binnen 24 Stunden 28 bis 29 Proc. Natriummucat, nebst zwei syrupösen, der Schleimsäure isomeren Säuren A und B, die bei derselben Reaction anscheinend auch aus dem Tetracetate des Schleimsäure-Diäthylesters erhalten werden (s. unten). Die Säure A, die an Menge überwiegt, bildet ein Calciumsalz $C_6H_8CaO_8 + 3H_2O$, als weisse amorphe Masse; jenes der Säure B, $C_6H_8CaO_8 + 2H_2O$, ist gleichfalls amorph, löst sich in 120 Theilen Wasser, und wirkt stark reducirend. Durch Erhitzen mit Wasser, Pyridin, oder Chinolin, lassen sich weder diese Säuren noch ihre Calciumsalze wieder zu Schleimsäure umlagern. — Ein dem Triacetate des Aethylschleimsäure-Laktones völlig analoges Tripropionat,

$$(COO.C_2H_5).(CHO.C_3H_5O)_4.\overset{\overbrace{\quad O \quad}}{CHO . CO},$$

gewannen FORTNER und SKRAUP (a. a. O.) durch vierstündiges Erwärmen des Schleimsäure-Diäthylesters mit Propionylchlorid auf 100° unter Druck; es krystallisirt in Nadeln vom Smp. 59°, ist in Alkohol und absolutem Aether löslich, in Ligroin unlöslich, und wird durch Salzsäure glatt zu Schleimsäure verseift.

Den Diäthylester der Schleimsäure, $C_6H_8(C_2H_5)_2O_8$, erhält man entweder so wie den Dimethylester, oder indem man Salzsäuregas in eine Suspension von schleimsaurem Calcium in drei bis vier Theilen absoluten Alkohols einleitet, und die sich ausscheidende, anfangs gallertige, später krystallinische Verbindung vorsichtig mit Wasser verreibt (SKRAUP, M. 14, 270); durch zwölfstündiges Kochen von 5 g Schleimsäure mit 25 g absolutem Alkohol und 0,75 g Salzsäure erhielt FISCHER eine Ausbeute von

47,3 Proc. der theoretischen (B. 28, 3255). Nach MALAGUTI (A. ch. II, 63, 86) krystallisirt er aus Weingeist in quadratischen Prismen vom specifischen Gewichte 1,17, die bei 158° schmelzen, bei 132° wieder erstarren, sich in 44 Theilen Wasser von 20° C., und in 156 Theilen Weingeist von 0,814 specifischem Gewichte lösen, und beim Erhitzen in Kohlensäure, Wasser, Alkohol, und Brenzschleimsäure zerfallen; beim Krystallisiren aus Wasser soll man jedoch rhombische Säulen vom specifischen Gewichte 1,32 erhalten, die zwar anfänglich den Smp. 158° zeigen, jedoch erst bei 122° wieder erstarren, und dann, bei nochmaligem Erhitzen, bereits bei 132° schmelzen. Hiernach scheint der Schluss nahe zu liegen, dass der Diäthylester in zweierlei Modificationen auftrete; nach SKRAUP (a. a. O.) ist dies indess bestimmt nicht der Fall, und es existirt nur ein einheitlicher Diäthylester vom Smp. 172°, so dass MALAGUTI's Angaben jedenfalls der Revision bedürfen. Ein Dibenzoylderivat dieses Esters entsteht beim Behandeln mit Benzoylchlorid in theoretischer Menge auf dem Wasserbade, ist in Alkohol schwer löslich, und schmilzt bei 172°; mit einem Ueberschusse von Benzoylchlorid scheint sich der weit löslichere Tetrabenzoylester vom Smp. 124° zu bilden (SKRAUP, M. 14, 487). Reducirt man den Schleimsäure-Diäthylester in schwach saurer Lösung mit Natriumamalgam, so liefert er die nämliche Aldehydsäure wie das Schleimsäurelakton, und sodann, neben etwas Dulcit, i-Galaktonsäure (FISCHER und HERTZ, B. 25, 1247). Lässt man auf den Diäthylester in alkoholischer Lösung Ammoniak einwirken, so entsteht Mucamid, $C_6H_8(NH_2)_2O_6$, d. i. das Diamid der Schleimsäure; aus heissem Wasser erhält man es in scharfkantigen, flächenreichen, mikroskopischen Krystallen des rhombischen Systems, deren specifisches Gewicht bei 13,5° 1,589 beträgt, und die sich bei langsamem Erhitzem bei 108° ohne Schmelzung zu zersetzen beginnen, rasch erhitzt aber bei 237 bis 240° unter starker Gasentwickelung schmelzen; in heissem Wasser ist das Mucamid wenig, in Alkohol und Aether gar nicht löslich, geht beim Erhitzen mit Wasser auf 140° in schleimsaures Ammonium über, und liefert bei der trockenen Destillation Kohlensäure (MALAGUTI, a. a. O.; RUHEMANN, B. 20, 3366; SKRAUP, M. 14, 486). — Der Isoamylester der Schleimsäure (Isoamylschleimsäure), $C_6H_9(C_5H_{11})O_8$, verhält sich dem Monoäthylester analog; er krystallisirt in durchsichtigen Nadeln, löst sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser und Alkohol, und reagirt sauer (JOHNSON, A. 94, 225).

Monacetyl-Schleimsäure, $C_6H_9(C_2H_3O)O_8$, ist nach SKRAUP (M. 14, 490) in den Mutterlaugen enthalten, die bei der Behandlung des Diäthylesters mit Chloracetyl zurückbleiben; sie bildet weisse, in heissem Wasser leicht lösliche Prismen vom Smp. 198°, und enthält 1 Mol. Krystallwasser, dessen Hälfte beim Trocknen im Vacuum entweicht. Ein Triacetyl-Derivat erwähnt MAQUENNE (Chz. 11, 1585). Tetracetyl-Schleimsäure, $C_6H_6(C_2H_3O)_4O_8 + 2H_2O$, erhielt MAQUENNE (Bl. II, 48, 719) durch Acetyliren von Schleimsäure mit zwei Theilen Chloracetyl und etwas Zinkchlorid bei 110°, in schön weissen, leicht verwitternden Nadeln vom Smp. 266°; sie löst sich wenig in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in heissem Alkohol, verliert das Krystallwasser bei 110°, reagirt stark sauer, und wird durch Alkalien sofort in ihre Componenten zersetzt. SKRAUP vermochte dieses Derivat nicht zu gewinnen; durch Acetyliren mit Acetylchlorid und etwas Chlorzink, oder (besser) mit Spuren von Schwefelsäure, erhielt er eine, in grossen, wasserklaren Prismen vom Smp. 242 bis 243° krystallisirende (stereoisomere?) Verbindung, die 2 Mol. Krystall-Wasser oder -Alkohol enthielt, und sich in sieben Theilen heissem Alkohol, in heissem Wasser aber viel leichter als Schleimsäure löste (SKRAUP, M. 14, 489; 19, 458).

Den Diäthylester der Tetracetyl-Schleimsäure (Tetracetat des Schleimsäure-Diäthylesters), $C_6H_4(C_2H_3O)_4(C_2H_5)_2O_8$, stellte zuerst WERIGO dar (A. 129, 195). Nach einer älteren Vorschrift von SKRAUP (M. 14, 470; 15, 201) erhält man ihn am reinsten, wenn man den Diäthylester mit Essigsäureanhydrid, unter Zusatz von etwas Natriumacetat oder Schwefelsäure acetylirt; kocht man dagegen 10 Theile Diäthylester mit 16 Theilen Chloracetyl unter Rückflusskühlung oder unter Druck bei 100°, so entsteht nach einer Stunde schon in beträchtlicher, und nach vier Stunden in stark überwiegender Menge als Nebenproduct ein Triacetat des Monoäthyl-Schleimsäure-Laktones

$$(COO \,.\, C_2H_5) \,.\, (CHO \,.\, C_2H_3O)_3 \,.\, \overset{}{CH}\overset{O}{\frown}\,.\,CO,$$

wobei indessen nicht die Wärme, sondern die Gegenwart der nascirenden Salzsäure die Laktonbildung veranlasst. (Vermuthlich liegen übrigens in diesem, und den im Vorhergehenden erwähnten Laktonen SKRAUP's nicht α-, sondern γ-Laktone vor.) Um das Tetracetat rein zu gewinnen, reibt man die erkaltete Reactionsmasse mit Aether an, übergiesst sie mit zwei Theilen Aceton, das

das Lakton aufnimmt, saugt das Aceton nach zwei Stunden ab, und krystallisirt aus siedendem Eisessig um. Viel einfacher ist jedoch die Darstellung nach einer neueren Vorschrift von SKRAUP (M. 19, 458), die als wasserentziehendes Mittel nur Schwefelsäure benutzt, wie dies für solche Fälle zuerst FRANCHIMONT vorgeschlagen hat (C. r. 89, 711): man setzt zu einem Gemische von 200 g des Diäthylesters mit 600 g Essigsäureanhydrid noch 1 ccm des letzteren, in dem man 0,05, ja selbst nur 0,0025 ccm concentrirte Schwefelsäure gelöst hat, lässt die Masse, deren Temperatur binnen acht Minuten von 18° auf 95° steigt, völlig erkalten, filtrirt, und krystallisirt das Tetracetat, von dem man an 80 Proc. Ausbeute erhält, aus Essigsäureanhydrid um. Das reine Tetracetat bildet Krystalle vom Smp. 189°, ist bei raschem Erhitzen destillirbar, zeigt keine Rotation, löst sich in sieben Theilen kaltem Chloroform, 30 Theilen siedendem Alkohol, 50 Theilen kaltem Benzol, wenig in Wasser, Alkalien, und kaltem Eisessig, leicht aber in heissem Eisessig, und gar nicht in Aether; kalte concentrirte Schwefelsäure nimmt es unzersetzt auf; verdünnte warme Mineralsäuren verseifen es glatt zu Schleimsäure; Ammoniak ergiebt in wässeriger Lösung Mucamid, in alkoholischer auch gefärbte Zersetzungsproducte, und Benzylamin wirkt nur langsam und theilweise ein. Mit alkoholischer Natronlösung färbt sich das Tetracetat gelblich, und scheidet nach einigen Tagen ein gelbbraunes Pulver ab, das nur 28 bis 29 Proc. schleimsaures Natrium, daneben aber zwei syrupöse, optisch-inactive, der Schleimsäure isomere Säuren A und B enthält, und zwar von A nur sehr wenig. Das Calciumsalz von A bildet hellgelbe Flocken, und ist in 200 Theilen Wasser, und wenn g a n z r e i n auch in verdünnter Salzsäure löslich; das Calciumsalz von B, $C_6H_8CaO_8 + 2H_2O$, ist amorph, löst sich in 50 Theilen Wasser sowie (auch in rohem Zustande) in verdünnter Salzsäure, ist unlöslich in Alkohol, und reducirt FEHLING'sche Lösung. Weder diese Säuren, noch ihre Calciumsalze, lassen sich durch Erhitzen mit Wasser, Chinolin, Pyridin, u. s. f., wieder in Schleimsäure zurückverwandeln.

Ein dem Tetracetate völlig analoges Tetrapropionat des Schleimsäure-Diäthylesters, $(COO.C_2H_5).(CHO.C_3H_5O)_4.(COO.C_2H_5)$, entsteht beim Erwärmen des Diäthylesters mit Propionylchlorid ohne Druck; es krystallisirt in Nadeln vom Smp. 118 bis 120°, ist in kaltem Alkohol wenig, in heissem ziemlich, in Aether, Aceton, Eisessig und Benzol leicht löslich, und wird durch Salzsäure glatt zu Schleimsäure verseift, während Alkalien gleichfalls

viel Nebenproducte erzeugen (FORTNER und SKRAUP, M. 15, 201). Stellt man das Tetrapropionat unter Druck dar, so wird zugleich viel Tripropionat des Monoäthylschleimsäure-Laktones gebildet.

Schleimsäure-Methylen-Verbindungen vermochten nach den älteren Methoden weder TOLLENS und WEBER (B. 30, 2513) noch LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN (R. 20, 341) darzustellen. Durch Schmelzen des Laktones mit Trioxymethylen nach dem bei der d-Zuckersäure befolgten Verfahren (s. oben) gewannen jedoch die letztgenannten Autoren (R. 21, 319) eine ölige Triformal-, und eine krystallisirte Diformal-Schleimsäure, $C_8H_{10}O_8$, deren weisse Nadeln bei 160° schmelzen, und leicht löslich in Alkohol und Aether sind. Vorsichtige Verseifung mit verdünntem Alkali führt zur Monoformal-Schleimsäure; sie scheidet sich aus Wasser mit 1 Mol. Krystallwasser aus, und schmilzt bei 175°, wasserfrei aber bei 192°.

4. Gährung.

Die bereits von PASTEUR (A. ch. III, 58, 337) widerlegte Angabe DUBRUNFAUT's (C. r. 42, 228), die Galaktose sei der alkoholischen Gährung unfähig, wurde in neuerer Zeit von KILIANI (B. 13, 2305), LOEW (B. 21, 275), und KOCH (a. a. O.) wieder bestätigt gefunden, während FUDAKOWSKY (a. a. O.), sowie LIPPMANN (B. 20, 1007) die Behauptung PASTEUR's als zutreffend aufrecht erhielten; nach LIPPMANN ist Galaktose mit gewöhnlicher Bierhefe völlig vergährbar, da 100 Theile 46,8 Theile Kohlensäure und 47,8 Theile Alkohol liefern, und ebenso vergähren die Galaktose-haltigen Inversionsproducte des Milchzuckers und der Raffinose vollständig. Letztere Erscheinung würde sich, Versuchen BOURQUELOT's gemäss (C. r. 106, 283), in dem Sinne erklären lassen, dass Galaktose für sich zwar weder von reiner Hefe noch von Bierhefe vergohren werde, wohl aber bei gleichzeitiger Anwesenheit ganz geringer Mengen anderer, gut gährender Zucker, z. B. 1/30 Fruktose, 1/80 Glykose oder Maltose u. s. f. Zwecks Aufklärung aller dieser Widersprüche unternahmen zuerst TOLLENS und STONE eine genaue Untersuchung der Frage (A. 243, 334; B. 21, 1572; Z. 38, 1156). Es ergab sich, dass bei Gegenwart von Nährlösung (gewonnen durch kurzes Kochen von 5 g Hefebrei mit 50 ccm Wasser, und Filtriren) Galaktose mit Lagerbierhefe zwar langsamer als Traubenzucker, immerhin aber

ziemlich rasch, und ebenso vollkommen wie dieser vergährt, indem innerhalb vier bis acht Tagen regelmässig 45 bis 46 Proc. Alkohol und 46 bis 48 Proc. Kohlensäure entstanden; reine, gezüchtete Hefe ergab, in Gegenwart von Nährlösung, ebenfalls binnen vier bis acht Tagen 45 bis 46 Proc. Alkohol und 39 bis 44 Proc. Kohlensäure; Bierhefe oder reine Hefe, ohne Nährlösung, erregten zwar nicht, wie HERZFELD und HAYDUCK (B. 20, 1007) gefunden hatten, gar keine, jedoch immerhin nur eine sehr unvollkommene Gährung, wobei kräftige Bierhefe aber doch noch 11 Proc. Kohlensäure lieferte. Die Annahme BOURQUELOT's (J. ph. V, 18, 337), dass die benutzte Galaktose nicht völlig rein gewesen sei, und die ihr anhaftenden Spuren anderer Zucker die Gegenwart einer Nährlösung ersetzt hätten, widerlegten TOLLENS und STONE, indem sie bei Anwendung viermal umkrystallisirter, reinster Galaktose ihre früheren Angaben bestätigt fanden; auch NASSE (C. 88, 943) erklärte BOURQUELOT's Theorie für unhaltbar, und FISCHER und HERTZ (B. 25, 1247) fanden gleichfalls Galaktose binnen fünf bis sechs Tagen völlig vergährbar. Von den, durch FISCHER und THIERFELDER (B. 27, 2031) geprüften Hefenarten vergohren 1, 3, 4, 7, 9 die Galaktose völlig, 2 und 5 fast völlig, 6, 10 und 12 theilweise (obwohl 12 den Milchzucker leicht und vollkommen vergährt!), 8 und 11 gar nicht.

Weitere Untersuchungen stellte BAU an (N. Z. 37, 159; Chz. 21, 188), und fand, dass bei 24 bis 28°, in Gegenwart ausreichender Nährlösung, und unter sonst geeigneten Bedingungen, Galaktose binnen acht Tagen vollständig (wenn auch schwieriger wie Traubenzucker) vergohren wird: durch Reinculturen von Saccharomyces cerevisiae (Typus Frohberg und Saaz), Sacch. pastorianus I bis III, Sacch. ellipsoideus I und II, Sacch. Marxianus, sogenannter Milchzuckerhefe, und Schizosacch. Logos, wobei die Oberhefen zwar langsamer, aber ebenso vollständig wirken wie die Unterhefen. Den genannten Hefen reihen sich nach KOZAI noch die Sake-Hefe an (Chz. 24, R. 194), nach LINDNER (Wochenschrift für Brauerei 1900, 713) viele andere Culturhefen, Saccharomyceten, und Schizosaccharomyceten, und nach MAZÉ (Chz. 27, R. 57) die Milchzuckerhefen aus Käse, während keine Gährung verursachen: Sacch. Zopfii (ARTARI, Z. 47, 1084), Sacch. Ludwigii (DIENERT, C. r. 128, 569 und 617), Sacch. opuntiae (ULPIANI, Chz. 27, 361), Sacch. productivus, Sacch. membranaefaciens, und Schizosacch. Pombe (BAU, a. a. O.).

Nach DUBOURG (Bl. Ass. 17, 264) können Hefen durch Bei-

gabe von reichlicher, besonders von stark stickstoffhaltiger Nährlösung stets zur Vergährung von Galaktose veranlasst werden; nach DIENERT (a. a. O.) ist dies zwar für viele Fälle, aber keineswegs für alle zutreffend, z. B. nicht für Sacch. Ludwigii. Dagegen sind sehr weitgehende „Acclimatisationen“ durchführbar, wenn man die Hefen in grossen Mengen in schwach galaktose-haltigen Lösungen, also unter möglichster Einschränkung des Wachsthumes, cultivirt; die Galaktose kann hierbei auch durch galaktose-haltige Zucker, z. B. Milchzucker oder Raffinose, nicht aber durch irgend welche andere vertreten werden. Die Anpassung wird seitens verschiedener Hefenarten (jedoch ohne dass zwischen Ober- und Unterhefen Differenzen hervortreten) binnen verschiedenen Zeiten vollzogen; die acclimatisirten Hefen vergähren Galaktose vollständig, aber fast um die Hälfte langsamer wie d-Glykose, und zwar wird der Verlauf der Gährung durch Zusatz von Peptonen oder Phosphaten beschleunigt, durch Sublimat, Phenol, Alkohol, Aepfelsäure, und andere Säuren aber verzögert. Die Anpassung wird durch die genannten Stoffe nicht gestört, wohl aber durch Borsäure, Toluol, und andere Substanzen, die wieder die Gährung durch schon angepasste Hefen nicht beeinflussen; die einmal vollzogene Anpassung ist eine erbliche Eigenschaft, die aber wieder verloren geht, sowie man der Hefe *andere* Zuckerarten (Glykose, Fruktose, Maltose . . .) darreicht, besonders wenn die Culturbedingungen auch noch ihre Vermehrung begünstigen (DIENERT, C. r. 128, 440 und 129, 63; Chz. 24, R. 112). KLÖCKER, der eine Anzahl von Hefen, u. a. Sacch. Marxianus, in dieser Hinsicht prüfte, konnte die angeführten Anpassungs-Erscheinungen auf keine Weise hervorrufen, hält daher die Anschauungen von DIENERT, die zum Theil auch DUCLAUX und DUBOURG theilen, für irrthümlich, und sieht in dem Vermögen der Hefen, bestimmte Zucker zu vergähren, andere aber nicht, ein constantes und charakteristisches Artmerkmal, das vermuthlich mit der Constitution des Protoplamas und der Ausscheidung ganz bestimmter Enzyme zusammenhängt (Chz. 24, R. 141). Ohne neue Untersuchungen sind diese Widersprüche nicht aufzuklären, doch sei daran erinnert, dass die Ablehnung von Anpassungs-Erscheinungen unter blossem Hinweis auf die Constanz der Arten ein Argument zweifelhafter Bedeutung ist.

Durch *Zymase* wird Galaktose vergohren, jedoch viel langsamer als Traubenzucker, und kaum rascher als Glykogen (BUCHNER und RAPP, B. 31, 1090); die der Zymase verwandten

Enzyme STOKLASA's sollen aber Galaktose ebenso leicht und rasch vergähren wie Glykose (Chz. 27, 571).

Verschiedene Torulaceen vergähren Galaktose ebenfalls, dagegen vermag dies Sacch. apiculatus weder für sich, noch in Gegenwart von Glykose, noch unter den verschiedensten Anpassungs-Bedingungen (VOIT, Biol. 28, 149; BAU, N. Z. 37, 159 und 164; KLÖCKER, a. a. O.); das Nämliche gilt für den sogenannten Sacch. pastorianus arborescens (VAN LAER, Bl. B. 16, 177). Nach LINDNER (a. a. O.) giebt es aber gewisse Varietäten von Sacch. apiculatus, die Galaktose vergähren.

Auch eine Anzahl Schimmelpilze vergähren die Galaktose, z. B. Mucor racemosus (PRAZMOVSKI und VAN TIEGHEM, B. 12, 2087), Mucor alternans (DUBOURG, C. r. 128, 440; Bl. Ass. 17, 264), Mucor stolonifer, Botrytis cinerea, Penicillium glaucum und luteum (BEHRENS, C. 98b, 1027), Eurotiopsis Gayoni (LABORDE, C. 97, 506), Amylomyces α, β, γ, und μ (SITNIKOFF und ROMMEL, Bl. Ass. 18, 1049), die sogenannte Ananashefe (KAYSER, C. 92, 483), Monilia candida (BAU, N. Z. 37, 159), Monilia sitophila (WENT, C. 1901b, 650), Sachsia suaveolens und einige verwandte Formen (LINDNER, a. a. O.), und mehrere Arten Mycoderma (HENNEBERG, Chz. 27, R. 57); in einigen dieser Fälle scheint es sich aber nach BEHRENS weniger um eine wirkliche Vergährung zu handeln, als um eine, vielleicht durch ein Enzym vermittelte Assimilation.

Nach VAN TIEGHEM (a. a. O.) und HENNEBERG (Ö. 30, 1065) vermögen auch zahlreiche Milchsäure-Bacillen die Galaktose zu vergähren. Die Varietäten des Bacillus coli geben theils i-Milchsäure (PÉRÉ, C. 98, 518), theils auch viel l-Milchsäure (HARDEN, Chz. 25, 353); letztere entsteht vorwiegend auch durch Bacillus pneumoniae (GRIMBERT, C. r. 121, 698), anscheinend auch durch Bacillus typhosus (PROSKAUER, C. 97, 329) und gewisse, die Vergährung sehr leicht und rasch bewirkende Darmbacterien (BENDIX, C. 1900, 1136; Z. ang. 1900, 302).

Buttersäure erzeugen nur die zur Gruppe β gehörigen Varietäten von Granulob. saccharobutyricum (SCHATTENFROH und GRASSBERGER, C. 99b, 1060), sowie Clostridium pastorianum (WINOGRADSKY, C. 1902b, 709).

Oxydationsgährung erregen: Sacch. Hansenii (ZOPF, Bot. 7, 94) und mehrere der von BANNING und ZOPF (C. 1902, 1070) beschriebenen Bacterienarten (s. bei Traubenzucker), die viel Oxalsäure, sowie Bact. xylinum (BERTRAND, C. r. 127, 728), das fast quantitativ d-Galaktonsäure liefert; Bact. acetigenum, indu-

strium, und oxydans sind ebenfalls wirksam, nicht aber Bact. acetosum (HENNEBERG, Chz. 21, R. 160; C. 98, 747).

Von sonstigen Spaltpilzen, die Galaktose vergähren, sind noch zu erwähnen: Bac. orthobutylicus (GRIMBERT, Chz. 17, R. 169); der viel Alhohol liefernde sogenannte Mannit-Bacillus (GAYON und DUBOURG, Chz. 25, R. 248); Bac. lactis aërogenes, der neben Spuren Alkohol und Milchsäure viel Essigsäure, Bernsteinsäure, Kohlensäure, Wasserstoff, und Methan entstehen lässt (EMMERLING, B. 33, 2477); ein, diesem sehr ähnlicher Bacillus, der wenig Alkohol und Essigsäure, Spuren Ameisensäure, und viel Bernsteinsäure, l-Milchsäure, und Wasserstoff ergiebt (SCHARDINGER, Chz. 26, R. 54); Bac. thermophilus LAXA (Z. B. 22, 379); Bac. fuchsinus (DE VRIES, Chz. 22, R. 316); Bac. phosphorescens (BEYERINCK, C. 89, 81).

5. Die Verbindungen der Galaktose.

Galaktose-Tetrasulfosäure, $C_6H_8(HSO_4)_4O_6$, entsteht beim Lösen von Galaktose in Chlorsulfonsäure, und zeigt bei $c = 11$ $\alpha_D = +66{,}8^0$ (CLAËSSON, J. pr. II, 20, 29).

Galaktose-Borsäure-Verbindung. Mit Borsäure oder Biboraten bildet Galaktose complexe Verbindungen von hohem Rechtsdrehungsvermögen (KLEIN, C. r. 99, 144; LAMBERT, C. r. 108, 1016); zwischen Natriumbicarbonat (nicht aber Soda) und Borax oder Borsäure findet auf Zusatz von Galaktose Umsetzung statt, und es tritt stark saure Reaction ein (JEHN, A. ph. 25, 250, und 26, 495).

Galaktose-α- und β-Pentanitrat. Beim Nitriren nach der Methode von WILL und LENZE (B. 31, 68) ergiebt die Galaktose gleichzeitig zwei Pentanitrate, die sich durch Krystallisation aus Alkohol trennen lassen. Das α-Pentanitrat (dessen Zugehörigkeit zur α-Reihe jedoch fraglich ist) bildet Büschel feiner Nadeln vom Smp. 115 bis 116°, zersetzt sich rasch bei 126°, allmählich schon bei 50° (der Verlust beträgt binnen 12 Tagen 42 Proc.), zeigt in alkoholischer Lösung für $c = 4$ $\alpha_D^{20} = +124{,}7^0$, und reducirt heisse FEHLING'sche Lösung. Das β-Pentanitrat krystallisirt in farblosen monoklinen Nadeln vom Smp. 72 bis 73°, zersetzt sich rasch bei 125°, ziemlich rasch bei 50° (der Verlust beträgt schon nach 24 Stunden 41,7 Proc.), löst sich leicht in Alkohol, zeigt für $c = 6{,}7$ $\alpha_D^{20} = -57^0$, und reducirt ebenfalls heisse FEHLING'sche Lösung.

Bleibt die Galaktose längere Zeit mit der Nitrirsäure in Berührung, so scheiden sich traubige Aggregate aus, die das Trinitrat eines Galaktosanes zu sein scheinen.

Galaktose-Tetracetat, $C_6H_8(C_2H_3O)_4O_6$, erhielten SKRAUP und KREMANN (M. 22, 1048) durch Einwirkung von Natrium und Silbernitrat auf β-Acetochlor-Galaktose (s. unten); es krystallisirt in weissen Blättern vom Smp. 145°, ist unlöslich in Ligroin, löslich in Chloroform, und zeigt in dieser Lösung $\alpha_D = +137,17°$. Beim Acetyliren geht es in das β-Pentacetat über. Die Verseifung verläuft glatt und gleichmässig (KREMANN, M. 23, 479).

Galaktose-Pentacetat, $C_6H_7(C_2H_3O)_5O_6$, stellten zuerst BERTHELOT, später FUDAKOWSKY (B. 11, 1071), in reiner Form jedoch erst ERWIG und KOENIGS dar (B. 22, 2207), und zwar durch Acetyliren nach LIEBERMANN's Vorschrift. Nach SKRAUP und KREMANN (M. 22, 379), sowie nach KOENIGS und KNORR (B. 34, 974) bedient man sich jedoch vortheilhafter der Methoden, die diese Forscher zur Darstellung der d-Glykose-Pentacetate angaben, und die auch hier bessere Ausbeuten an reineren Producten liefern. Aus absolutem Alkohol krystallisirt das β-Pentacetat in glänzenden, farblosen, rhombischen Nadeln vom Axenverhältnisse $a:b:c = 0,9276:1:1,3951$, schmilzt bei 142°, und ist, in kleiner Menge vorsichtig erhitzt, unzersetzt flüchtig; in kaltem Alkohol, Ligroin, und Schwefelkohlenstoff ist es wenig, in heissem Wasser, Alkohol und Aether ziemlich leicht, in Benzol, Chloroform, Eisessig und Essigester sehr leicht löslich, zeigt Rechtsdrehung, nach FISCHER und ARMSTRONG (B. 35, 838) in Benzollösung für $c = 6,89$ $\alpha_D^{20} = +7,48°$, und wird durch kochendes Wasser nicht verändert, durch heisse verdünnte Säuren aber ziemlich glatt verseift. Die Geschwindigkeit der nicht gleichmässig verlaufenden Verseifung ist nach KREMANN (M. 23, 479) grösser als die für Glykose-Pentacetat zu beobachtende, anscheinend, weil eine Acetylgruppe lockerer gebunden und reactionsfähiger als bei Letzterem ist, woraus sich die grössere Unbeständigkeit der Galaktoseverbindung, und ihr Verhalten beim Chloriren und Nitriren (s. unten) erklären lässt. Da das Pentacetat FEHLING'sche Lösung nur schwierig (beim Kochen) reducirt, fuchsinschweflige Säuren nicht röthet, kein Hydrazon oder Osazon bildet, mit Brom und Chlorphosphor nicht reagirt, durch Kalium-Permanganat oder -Bichromat aber allmählich verbrannt wird, so enthält es offenbar keine Aldehydgruppe

mehr, vielmehr dürfte seine Constitution eine der beiden folgenden sein:

$$\begin{array}{l} CH_2O(C_2H_3O) \\ CHO(C_2H_3O) \\ CH \\ CHO(C_2H_3O) \\ CHO(C_2H_3O) \\ CHO(C_2H_3O) \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} CH_2 \\ CHO(C_2H_3O) \\ CHO(C_2H_3O) \\ CH \\ CHO(C_2H_3O) \\ CHO(C_2H_3O_2)_2. \end{array}$$

Nach WOHL sprechen Eigenschaften und Verhalten der Verbindung durchaus für die erste dieser Formeln.

β-Acetochlor-Galaktose, $C_6H_7(C_2H_3O)_4ClO_5$. Diese Verbindung erhielten FISCHER und ARMSTRONG (C. 1901, 680), sowie RYAN und MILLS (Chz. 25, 414) durch anhaltendes Schütteln von einem Theile trockener, fein gepulverter Galaktose mit zwei Theilen Chloracetyl im Einschlussrohre, und SKRAUP (Z. ang. 1901, 371) durch Einwirkung von mit Salzsäuregas gesättigter Essigsäure auf Galaktose bei gewöhnlicher Temperatur; sie entsteht ferner, analog wie die entsprechende d-Glykose-Verbindung, bei der Behandlung von Galaktose-β-Pentacetat mit verflüssigter Salzsäure (FISCHER und ARMSTRONG, C. 1901, 884; B. 34, 2894), oder mit Phosphorchlorid und Aluminiumchlorid, wobei jedoch zwei Stunden im Wasserbade zu erwärmen ist (SKRAUP und KREMANN, M. 22, 379).

β-Acetochlor-Galaktose ist, wie FISCHER und ARMSTRONG zeigten, dimorph, und tritt in zwei Formen auf, die durch Impfen leicht gegenseitig in einander überführbar sind (B. 35, 837); die eine erhielten die genannten Forscher aus Ligroin in kleinen kugeligen Aggregaten schön ausgebildeter Prismen vom Smp. 74 bis 75°, die zweite SKRAUP und KREMANN aus Aether in langen Prismen vom Smp. 82°, unter Umständen auch in erbsengrossen, rhombischen, an der Luft zerfliesslichen Krystallen (KREMANN, M. 23, 481). Die Substanz ist ziemlich löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, und heissem Ligroin, fast unlöslich in kaltem Ligroin, und zeigt in Chloroformlösung für $c = 1$ $\alpha_D^{20} = +212{,}25^0$ (SKRAUP und KREMANN, a. a. O.). Ihre (nicht gleichmässig verlaufende) Verseifung liefert Galaktose-Tetracetat, und erfolgt rascher als die der analogen Glykoseverbindung (KREMANN, M.

23, 479). Mit Silbernitrat und Natrium behandelt ergiebt sie Galaktose-Tetracetat; Silbernitrat verwandelt sie in das β-Pentacetat zurück, und Silbercarbonat führt sie, in methylalkoholischer Lösung, in das Tetracetat des β-Methyl-Galaktosides über (s. unten). Phenylhydrazin scheint eine Verbindung zu geben, die sich aber rasch wieder zersetzt, und als secundäres Product Acetyl-Phenylhydrazin zurücklässt (SKRAUP und KREMANN, a. a. O.).

β-Acetobrom-Galaktose wird aus dem β-Pentacetate ganz ebenso wie die analoge Glykose-Verbindung dargestellt, und in fast quantitativer Ausbeute erhalten; sie hat die Zusammensetzung $C_6H_7(C_2H_3O)_4BrO_5$, krystallisirt aus Ligroin in kleinen Prismen vom Smp. 82 bis 83°, löst sich leicht in Benzol, und zeigt in dieser Lösung für $c = 9{,}89$ $\alpha_D^{20} = +236{,}4°$ (FISCHER und ARMSTRONG, B. 35, 837).

β-Acetonitro-Galaktose, $C_6H_7(C_6H_8O)_4(NO_3)O_5$, erhält man nach KOENIGS und KNORR (B. 34, 978) aus dem β-Pentacetate auf dem nämlichen Wege wie die analoge Verbindung des Traubenzuckers, der sie ausserordentlich ähnlich ist. Sie krystallisirt aus Aether in grossen glänzenden Nadeln vom Smp. 93 bis 94°, löst sich leicht in Aceton, Essigester, Benzol, und Chloroform, zeigt in letzterer Lösung $\alpha_D^{20} = +153° 13'$, reducirt heisse FEHLING'sche Lösung, und regenerirt beim Kochen mit Eisessig und Natriumacetat das β-Pentacetat. Die (ungleichmässig verlaufende) Verseifung erfolgt rascher als die der analogen Glykoseverbindung, und führt, abweichend von dieser, direct zum Galaktose-Tetracetat (KREMANN, M. 23, 479).

Galaktose-Dibutyrat, $C_6H_{10}(C_4H_7O)_2O_6$, stellte BERTHELOT dar, und fand es der entsprechenden Verbindung der d-Glykose sehr ähnlich.

Galaktosido-Glykonsäure (Glykonsäure-Galaktosid), $C_6H_{11}O_6 . C_6H_{11}O_6$, wird nach FISCHER und BEENSCH (B. 27, 2485) ebenso dargestellt und gereinigt wie die Glykosido-Glykonsäure (s. diese), nur dass man der Mischung anfangs $^1/_8$ Theil Wasser zusetzt, da sie sonst allzu zähe wird; ihr neutrales Calciumsalz, $(C_{12}H_{21}O_{12})_2 . Ca$, gleicht völlig jenem der Glykosido-Glykonsäure. Die Säure selbst ist isomer mit der Laktobionsäure (s. diese), und liefert bei der Hydrolyse d-Galaktose und d-Glykonsäure; ihr Calciumsalz wird durch Hydroperoxyd und Ferriacetat bei 60 bis 70° nur langsam oxydirt, und ergiebt hierbei nur Galaktose und d-Arabinose (RUFF und OLLENDORFF, B. 33, 1805).

Galaktose-Glyoxylsäure, $C_8H_{14}O_9$, gleicht nach BÖTTINGER völlig der entsprechenden Glykose-Verbindung (A. ph. 233, 287).

Weinsäure-Verbindungen der Galaktose, die jedoch ungenügend charakterisirt sind, stellte BERTHELOT dar (A. ch. III, 54, 82); Galaktose-Tetraweinsäure soll $C_{22}H_{30}O_{27}$, Trigalaktoso-Tetraweinsäure $C_{34}H_{46}O_{35}$ sein, und als Formeln der Calciumsalze werden $C_{22}H_{24}Ca_3O_{27} + 5H_2O$ und $C_{34}H_{42}Ca_2O_{35} + 5H_2O$ angegeben.

Galaktose-Pentabenzoat, $C_6H_7(C_7H_5O)_5O_6$, krystallisirt in mikroskopischen Nadeln vom Smp. 165°, ist rechtsdrehend, und wird stets gemischt mit gelblichen Tröpfchen einer amorphen Modification vom Smp. 82° erhalten (SKRAUP, M. 10, 389; SOROKIN, J. pr. II, 37, 311; PANORMOFF, C. 91 b, 853).

α-Methyl-Galaktosid, $C_6H_{11}O_6.CH_3$, lässt sich nach der älteren Vorschrift von FISCHER und BEENSCH (B. 27, 2481), besser aber nach der neueren von FISCHER (B. 28, 1154; Z. 45, 531), ganz so darstellen wie das entsprechende Methyl-Glykosid, doch neutralisirt man mit Silbercarbonat und behandelt mit Thierkohle, bevor man zum Syrup eindampft; verrührt man diesen mit vier Theilen Aceton, und verreibt die sich ausscheidende zähe Masse wiederholt mit trockenem Aceton, so erstarrt sie allmählich zu einem krystallisirten Gemische der α- und β-Verbindung. Kocht man die fein zerriebenen Krystalle mit 20 Theilen Essigester 15 bis 20 Minuten rückfliessend aus, so krystallisirt aus dem Filtrate das α-Galaktosid, und aus der Mutterlauge kann, durch zwei- bis dreimalige Wiederholung der nämlichen Operation, noch mehr von diesem gewonnen werden. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus einem Theile heissem Wasser gereinigt, bildet das α-Methyl-Galaktosid farblose, durchsichtige, doppeltbrechende Nadeln von der Zusammensetzung $C_7H_{14}O_6 + H_2O$, die bei 105° sintern und bei 110° schmelzen (wasserfrei bei 111 bis 112°); nach REUTER gehören sie dem rhombischen Systeme an und haben das Axenverhältniss $a : b : c = 0{,}6225 : 1 : 1{,}7418$ (C. 99 b, 179). In Wasser ist es leicht, in kaltem Alkohol schwer, in Aether gar nicht löslich, und zeigt für $c = 9{,}1$ die Drehung $\alpha_D^{20} = +179{,}3°$ (ohne Multirotation); die Verbrennungswärme beträgt nach FISCHER und LÖBEN (C. 1901, 895) für 1 g 4327 cal., für ein Molecül bei constantem Volum bezw. Druck 839,4 bezw. 839,7 cal., und die Bildungswärme 303,5 cal.; diese Werthe sind etwas geringer als die für α-Methylglykosid gültigen, und zwar

ist die Differenz annähernd dieselbe, die auch zwischen den für die beiden Zucker selbst gültigen Werthen herrscht. Das α-Methyl-Galaktosid reducirt FEHLING'sche Lösung auch nach längerem Kochen nur schwach, und wird durch heisse verdünnte Säuren leicht und glatt zerlegt; Hefenenzyme (von Hefe FROHBERG), Invertin, Emulsin, und Lakto-Glykase aus Kefir hydrolysiren es nicht, ebenso wenig irgend eines der von FISCHER und NIEBEL geprüften Enzyme thierischen Ursprunges (B. 27, 2985 und 3479; C. 95, 499); ein von POTTEVIN (Bioch. 1, 442) aus Aspergillus niger isolirtes Enzym soll jedoch Zerlegung bewirken. Eine Monoformal-Verbindung erwähnen LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN (R. 22, 159).

β-Methyl-Galaktosid bleibt bei der beschriebenen Darstellung der α-Verbindung in kleiner Menge (5 Proc.) im Rückstande; es bildet weisse Krystalle vom Smp. 173 bis 176°, löst sich leicht in Wasser, schwer in heissem absolutem Alkohol (in 25 Theilen), zeigt in 10- bis 20procentiger wässeriger Lösung noch keine deutliche Drehung, in kalter mit Borax gesättigter Lösung jedoch $\alpha_D^{20} = +2{,}6^0$ (für $c = 8{,}5$), wirkt nicht reducirend, und wird durch Emulsin, Kefir-Laktoglykase, und nach POTTEVIN (Bioch. 1, 442) auch durch ein Enzym des, längere Zeit auf seinen Lösungen gezüchteten Aspergillus niger hydrolysirt, nicht aber durch die oben genannten thierischen Enzyme. Sein Tetracetat erhielten KOENIGS und KNORR (B. 34, 978), sowie FISCHER und ARMSTRONG (B. 34, 2887 und 2894) durch Behandlung der β-Acetonitro-Galaktose bezw. β-Acetochlor-Galaktose in methylalkoholischer Lösung mit Silbercarbonat. Es krystallisirt aus Aether in schönen Nadeln vom Smp. 93 bis 94°, zeigt in Benzollösung $\alpha_D^{17} = -25^0\,28'$, wirkt nicht reducirend, und liefert bei eintägigem Schütteln mit viel überschüssigem Barytwasser fast quantitativ β-Methyl-Galaktosid. Ein Monoformal des β-Methyl-Galaktosides beobachteten LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN ebenfalls (a. a. O.).

Concentrirt man die, bei der Darstellung des α- und β-Methyl-Galaktosides erhaltene ursprüngliche Galaktosidlösung zum Syrup, ohne vorher zu neutralisiren, so entsteht in Folge secundärer Einwirkung der Säure (die auch bei der Behandlung reinen α-Galaktosides mit methylalkoholischer Salzsäure bemerklich ist), noch ein drittes Product, das durch Zusatz von fünf bis sechs Theilen absoluten Alkohols als amorphes weisses Pulver gefällt wird; es ist in Wasser und heissem Essigester leicht, in Alkohol

und Aceton schwer löslich, wirkt nicht reducirend, und wird durch heisse verdünnte Säuren mit Leichtigkeit in Galaktose verwandelt (FISCHER, B. 28, 1154; 45, 531).

α-Aethyl-Galaktosid, $C_6H_{11}O_6 . C_2H_5$, wird in analoger Weise wie α-Methyl-Glykosid dargestellt; es krystallisirt in feinen, farblosen, wasserfreien Nadeln vom Smp. 135 bis 136°, zeigt Rechtsdrehung ($\alpha_D^{20} = + 178,75°$, ohne Birotation), und wird von Hefe, Invertin, und Emulsin nicht, von verdünnten Säuren aber leicht und rasch hydrolysirt (FISCHER und BEENSCH, B. 27, 2481).

β-Aethyl-Galaktosid, $C_8H_{16}O_6$, erhält man nach FISCHER und ARMSTRONG (B. 35, 3153) mittelst alkoholischer Salzsäure nur schwierig und in kleiner Ausbeute, leicht aber, indem man β-Acetochlor-Galaktose in alkoholischer Lösung mittelst Silbercarbonat in das Tetracetat überführt (s. unten), und dieses mit Barytwasser verseift. Das β-Aethyl-Galaktosid bildet Drusen feiner Nadeln vom Smp. 153 bis 155°, ist in Alkohol und Essigester leicht, in Aceton nicht löslich, und zeigt für $c = 10,7$ $\alpha_D^{20} = - 4°$; durch Emulsin und Kefir-Laktoglykase wird es hydrolysirt. Sein Tetracetat krystallisirt in weissen Platten vom Smp. 88°, zeigt in Benzol gelöst für $c = 10$ $\alpha_D^{20} = - 29,8°$, und lässt sich glatt verseifen.

Galaktose-Aethyl-Mercaptal, $C_{10}H_{22}O_5S_2$, entsteht ebenso wie die analoge Glykoseverbindung, nur hat man beim Lösen des Zuckers auf 50 bis 60° zu erwärmen, und den dicken Krystallbrei gründlich abzusaugen, sowie mit etwas kaltem Alkohol und Aether zu waschen. Der Körper bildet rein weisse, feine, farblose Nadeln vom Smp. 140 bis 142°, ist geruchlos und schmeckt bitterlich, löst sich in heissem Wasser und Alkohol leicht, in kaltem so schwer, dass selbst eine einprocentige Lösung nach 20 Stunden noch Krystalle absetzt, und zeigt Linksdrehung, bei 20° im 200 mm-Rohre etwa —0,2° (FISCHER, B. 27, 677).

Galaktose-Amyl-Mercaptal ist der entsprechenden Verbindung des Traubenzuckers sehr ähnlich, krystallisirt aber schon ohne vorheriges Erwärmen fast spontan (FISCHER, B. 27, 679).

Galaktose-Aethylen-Mercaptal, $C_6H_{12}O_5 . S_2C_2H_4$, bildet weisse Krystalle vom Smp. 149°, wird aber meist nur syrupös erhalten, und löst sich leicht in Wasser (LAWRENCE, B. 29, 548; N. Z. 36, 135).

Galaktose-Trimethylen-Mercaptal vermochte LAWRENCE nicht krystallisirt zu erhalten.

Galaktose-Benzyl-Mercaptal, $C_6H_{12}O_5(S . CH_2 . C_6H_5)_2$,

bildet sich sehr leicht, krystallisirt in feinen Nadeln vom Smp. 130°, und löst sich in sechs Theilen heissen Alkohols.

Galaktose-Monoformal oder Monoformal-Methylen-Galaktosid erhielten LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN (R. 22, 159) in weissen Nadeln vom Smp. 203°; in Wasser gelöst zeigt es für $c = 2$ $\alpha_D = +124,8^0$.

Ein Diformal wurde nur in der Form eines Syrupes gewonnen.

Galaktose-Formaldehyd ist ein weisser, stark rechtsdrehender Syrup, der beim Eindampfen mit Wasser theilweise wieder zerfällt (LOBRY DE BRUYN, Amst. Akad. 1900, 371).

Galaktose-Benzaldehyd gleicht dem Vorgenannten.

Galaktose-Chloral lässt sich nach HANRIOT (C. r. 122, 1127) auf dieselbe Weise darstellen wie die Glykose-Verbindung, hat vermuthlich die Constitution

```
            CCl3
             |
             CH
            /  \\
           O    C(OH).CHOH.CH2OH,
   HO      |    |
      \   C     CH
   H  /    \   /  |
            C==O
            |
            H
```

und tritt in zwei krystallisirten Modificationen auf. Die α-Verbindung, die wegen ihrer grossen Löslichkeit in den Mutterlaugen zurückbleibt, wurde noch nicht rein erhalten. Die β-Verbindung bildet Blättchen vom Smp. 202°, ist fast unlöslich in Wasser und Aether, ziemlich löslich in heissem Methylalkohol, wirkt nicht reducirend, färbt sich mit salzsaurer Orcinlösung roth, und wird durch Kaliumpermanganat zu einer Säure $C_7H_7Cl_3O_6$ oxydirt, deren weisse Nadeln bei 307° schmelzen, und die identisch mit der auf gleichem Wege aus Arabinose-Chloral gewonnenen sein soll(?). Das Tetracetat der β-Verbindung bildet weisse, in Wasser und Aether unlösliche, in Alkohol und Chloroform leicht lösliche Blätter vom Smp. 125°, das Tribenzoat lange, wenig in Aether, leicht in Alkohol und Benzol lösliche Nadeln vom Smp. 141°.

Phenol-β-Galaktosid, $C_6H_{11}O_5.O.C_6H_5$, erhielten FISCHER und ARMSTRONG (B. 35, 837 und 3153) durch Verseifung seines Tetracetates (s. unten) in langen, federartig gruppirten Nadeln

vom Smp. 139 bis 141°; es löst sich leicht in Wasser, zeigt für $c = 4{,}45\ \alpha_D^{20} = -39{,}83^\circ$, und wird nicht durch Hefenauszug, wohl aber durch Emulsin und Kefir-Laktoglykase hydrolysirt.

Das Tetracetat stellt man aus β-Acetochlor-Galaktose genau ebenso dar wie die analoge Glykoseverbindung, der es sehr ähnlich ist; es krystallisirt aus Alkohol oder Benzol in schönen, dicken Prismen vom Smp. 123 bis 124°, und zeigt in Benzollösung für $c = 7{,}47\ \alpha_D^{20} = -25{,}77^\circ$.

α-Naphtol-β-Galaktosid gewannen RYAN und MILLS (S. 79, 704) aus β-Acetochlor-Galaktose und α-Naphtol in alkoholischer Kalilösung; es hat die Formel $C_6H_{11}O_5 . O . C_{10}H_7$, krystallisirt in weissen, rechtwinkligen Platten vom Smp. 203°, und löst sich ziemlich in heissem Wasser und Alkohol, wenig in kaltem Wasser, gar nicht in Aether, Essigester und Benzol.

β-Naphtol-β-Galaktosid beobachtete RYAN ebenfalls (S. 15, 1125).

m-Kresol-β-Galaktosid bildet lange, seidenglänzende Nadeln vom Smp. 161,5°, und gleicht im Uebrigen dem Vorgenannten.

Galaktose-Resorcin entsteht ebenso wie die Verbindungen der Arabinose, Glykose u. s. f., und gleicht diesen völlig (FISCHER und JENNINGS, B. 27, 1359).

Galaktose-Phloroglucin erhielt COUNCLER (B. 28, 26) gemäss der Gleichung

$$3\,C_6H_{12}O_6 + 3\,C_6H_6O_3 = C_{36}H_{38}O_{19} + 8\,H_2O$$

auf die nämliche Weise wie die Glykoseverbindung; es ist ein amorphes, lebhaft ziegelrothes Pulver, löst sich etwas in Weingeist, färbt sich bei 190° braun, zersetzt sich bei 210°, und ergiebt mit Brom unlösliche Substitutionsproducte.

Galaktamin, $C_6H_{15}NO_5$ oder $CH_2OH . (CHOH)_4 . CH_2(NH)_2$. Diese, dem Glykamin durchaus analoge Verbindung erhielt ROUX (C. r. 135, 961) durch Reduction des Galaktose-Oximes (s. unten) in farblosen Krystallen vom Smp. 139°; sie löst sich wenig in heissem Alkohol, leicht in Wasser, und zeigt für $c = 10\ \alpha_D = -2{,}77^\circ$ (ohne Multirotation). Galaktamin ist eine starke, Ammoniak austreibende Base, und giebt sehr beständige Salze, jedoch keine dem Cupro-Glykamin entsprechende Kupferverbindung. Das Sulfat $(C_6H_{15}NO_5)_2 . H_2SO_4$ krystallisirt in weissen Nadeln, die sich leicht in Wasser lösen, nicht aber in Alkohol; das Chlorhydrat $C_6H_{15}NO_5 . HCl + H_2O$ bildet weisse, an der Luft verwitternde

Prismen, und wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol als wasserfreie Masse gefällt; das Chloroplatinat $(C_5H_{15}NO_5)_2 . PtCl_4$ scheidet sich in etwas hygroskopischen, orangegelben Blättchen ab, und ist in Wasser leicht, in Alkohol sehr schwer löslich; das Pikrat $C_6H_{15}NO_2 . C_6H_3O_7N_3$ wird aus der wässerigen Lösung durch viel Alkohol, besser durch Alkohol-Aether, in chromgelben Nadeln gefällt; das neutrale Oxalat $(C_6H_{15}NO_5)_2 . C_2H_2O_4 + 2H_2O$ erhält man in weissen Nadeln vom Smp. 130°; es schmilzt wasserfrei bei 200°, ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol von 95 Proc., und zeigt für $c = 8$ $\alpha_D = -11,28°$.

Benzal-Galaktamin, $C_6H_{13}O . N = CH . C_6H_5$, bildet farblose Blätter, die unter Zersetzung bei 196° schmelzen, wird durch heisses Wasser zersetzt, ist unlöslich in kaltem Wasser und in Alkohol, löst sich aber in einem Gemenge von Alkohol und Benzaldehyd.

Galaktamin-Ureïd, $C_6H_{13}O_5 . NH . CO . NH_2$, krystallisirt in weissen Blättern vom Smp. 180°, löst sich leicht in Wasser, wenig in Alkohol, und zeigt $\alpha_D = -12,50°$.

Galaktamin-Phenylureïd,

$$C_6H_{13}O_5 . NH . CO . N{<}^{H}_{C_6H_5},$$

bildet voluminöse Nadeln vom Smp. 219°, und löst sich leicht in Pyridin.

Galaktamin-Pentacarbamat,

$$C_6H_8(CONH . C_6H_5)_5O_5 . NH . CO . N{<}^{H}_{C_7H_5},$$

schiesst in schönen, weissen Nadeln von Smp. 325° an, und ist sehr schwer löslich, ausser in Pyridin.

Mit Phenylisosulfocyanat liefert Galaktamin Mercapto-Galakto-Oxazolin $CH_2OH . (CHOH)_3 . \overset{\frown O \frown}{CH . CH_2 . N = C}(SH)$ in weissen Blättern vom Smp. 186°; es löst sich leicht in Wasser, kaum in Alkohol, und giebt keine Verbindung mit Silbernitrat.

Galaktosimin, $C_6H_{13}NO_5$. Diese zuerst von FRANCHIMONT und LOBRY DE BRUYN (C. 94, 374) beobachtete Substanz wurde näher von LOBRY DE BRUYN und VAN LEENT untersucht (R. 14, 134 und 15, 81; Z. 46, 674; B. 28, 3082). Man erhält sie, indem man eine Lösung von 15 g Galaktose in 20 ccm heissen Wassers mit 250 ccm bei 18° mit Ammoniak gesättigten Methylalkohols vermischt, und das Gemenge zehn Minuten stehen lässt. Galak-

tosimin krystallisirt in Rosetten langer, weisser Nadeln, die, getrocknet und aus Methylalkohol von 80 Proc. umkrystallisirt, bei 141° unter Zersetzung schmelzen, und besitzt die Moleculargrösse $C_6H_{13}NO_5$; in wässeriger Lösung ist es beständig und nur schwach dissociirt, und zeigt für $c = 10$ die Drehung $\alpha_D = +64° 3'$, die binnen 21 Tagen auf $+58° 3'$ fällt. Salze bildet es **nicht**; auf Zusatz der äquivalenten Menge verdünnter Schwefelsäure z. B. fällt die Drehung schon in der Kälte binnen acht Tagen auf etwa $\alpha_D = +78°$, d. h. es ist glatte Zersetzung in Ammoniak und Galaktose eingetreten. Kocht man 3 g Galaktosimin mit 50 ccm absolutem Methylalkohol, so entweicht die Hälfte des Ammoniaks, und es hinterbleibt eine Substanz $C_{12}H_{23}O_{10}N$, deren Zusammensetzung die einer amidirten Biose ist; auf Zusatz von Aether zur erkalteten Lösung scheidet sie sich allmählich in weissen, sehr hygroskopischen Krystallen ab; sie zeigt $\alpha_D = +22°$, und wird durch Säuren, ohne Salzbildung, wieder in ihre Componenten gespalten.

Durch Anlagerung von Blausäure an Galaktosimin (oder von Cyanammonium an Galaktose) erhält man d-Galaheptosaminsäure (s. diese).

Neben Galaktosimin krystallisirt noch ein **Galaktosimin-Ammoniak**, wenn man den Wassergehalt der ursprünglichen Lösung **niedriger** hält, also z. B. 7 g Galaktose in 100 ccm Ammoniak-gesättigten Methylalkohols löst, und 14 Tage stehen lässt: $C_6H_{12}O_6 + 2NH_3 = H_2O + C_6H_{10}O_5 . 2NH_3$. Der Körper, dessen Moleculargrösse der angegebenen Formel entspricht, krystallisirt in Rosetten sehr feiner, weisser Nadeln, und kann in Ammoniak-haltiger Atmosphäre über Kali, und sodann über Schwefelsäure getrocknet werden; er ist sehr hygroskopisch und unbeständig, schmilzt unter Zersetzung bei 113°, ist in wässeriger Lösung ziemlich stark dissociirt, und zerfällt in der Kälte allmählich, beim Erwärmen rasch, unter Ammoniakentwickelung; die Drehung beträgt anfangs etwa $\alpha_D = +87° 3'$, sinkt aber schon binnen zwei Tagen auf $\alpha_D = +62° 5'$, vermuthlich weil das Ammoniak die Galaktose zu zersetzen oder zu verändern beginnt. Verdünnte Säuren zerlegen in Ammoniak und Galaktose.

Eine von SCHULZ und DITTHORN (H. 29, 372; 32, 428) bei der Hydrolyse eines Glykoproteïdes aus der Eiweissdrüse des Frosches erhaltene, und als „Galaktosamin" bezeichnete Substanz $C_6H_{13}NO_5$ kann, ihren Eigenschaften nach, **nicht** das hier beschriebene Galaktosimin sein; falls sie, was ihrer bisher nur

höchst mangelhaft erfolgten Reinigung wegen durchaus unsicher ist, wirklich identisch mit jener dem Isoglykosamin analogen Base sein sollte, die bei der Reduction des d-Galaktosazones mit Zink und Essigsäure entsteht (s. unten), so wäre sie vermuthlich das Derivat einer Ketogalaktose, deren Natur aber erst näher erforscht werden muss.

Galaktose-Anilid, $C_{12}H_{17}NO_5$, wird wie das Anilid des Traubenzuckers dargestellt, jedoch benutzt man Alkohol von nur 90 Proc. Es bildet kleine Nadeln oder lange trikline Prismen, löst sich wenig in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in heissem Alkohol von 90 Proc., nicht in Aether, und zeigt in dieser alkoholischen Lösung für $c = 2{,}2893$ $d_4^{20} = 0{,}8366$, bezw. $c = 3{,}0989$ $d_4^{20} = 0{,}8334$, $\alpha_D = -31{,}33^0$ bezw. $-31{,}44^0$, und in absolutmethylalkoholischer für $c = 1{,}6991$ und $d_4^{20} = 0{,}7997$, $\alpha_D = -33{,}12^0$; es wirkt langsam reducirend, giebt mit Brom Galaktose und Tribromanilin, und mit heissen Alkalien Anilin, Milchsäure und andere Zersetzungsproducte (Sorokin, B. 19, 513 und 20, R. 783; J. pr. II, 37, 291). Seine Constitution ist nach Strauss (B. 27, 1287) $CH_2OH.(CHOH)_4.CH = N.C_6H_5$, und mit Blausäure liefert es das Nitril der Anilido-Galaktosecarbonsäure (s. unten).

Galaktose-p-Toluid, $C_6H_{12}O_5.NC_7H_7$, bildet sich auf dieselbe Weise, krystallisirt in gelblichen, in Alkohol wenig löslichen Nadeln vom Smp. 139°, und zeigt in Alkohol von 50 Proc. für $p = 0{,}6167$, $\alpha_D = -33{,}99^0$, und in absolutem Methylalkohol für $p = 0{,}9832$, $\alpha_D = -10{,}91^0$. Blausäure führt es nach Strauss (a. a. O.) in das Nitril der Toluido-Galaktosecarbonsäure über (s. unten). Mit o-Toluidin entsteht keine krystallisirte Verbindung (Sorokin, a. a. O.).

Galaktose-Phenetidid, $C_6H_{12}O_5 = N.C_6H_4.O.C_2H_5$, entsteht nach Claus und Rée (Chz. 22, 545) genau so wie die analoge Verbindung der d-Glykose, bildet schöne Säulen vom Smp. 105°, und erweist sich als stark toxisch.

Galaktose-Oxim, $C_6H_{13}NO_6$. Diese zuerst von Rischbieth (B. 20, 2673) dargestellte Verbindung erhält man nach Jacobi (B. 24, 698) am besten direct aus Galaktose und Hydroxylamin, wie jene der d-Glykose. Nach Wohl und List (B. 30, 3103) lässt man zu einer Lösung von 35,5 g Hydroxylamin-Chlorhydrat in 17,5 ccm heissen Wassers eine heisse Lösung von 11,5 g Natrium in 200 ccm absoluten Alkohols erst langsam, dann rasch zufliessen, saugt nach dem Erkalten das Kochsalz ab, und wäscht es mit

absolutem Alkohol aus, bestimmt im Filtrate (300 ccm) jodometrisch das Hydroxylamin, erwärmt einen geringen Ueberschuss der Base mit einer Lösung von 50 g Galaktose in 35 g Wasser zwei Stunden im Wasserbade auf 70°, und lässt langsam erkalten. Die Verbindung bildet schöne, weisse Krystalle vom Smp. 175°, ist wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem und in Weingeist, unlöslich in absolutem Alkohol und in Aether, und zeigt, für $p = 5{,}106$, sogleich nach dem Lösen etwa $\alpha_D^{20} = +20°$, nach 20 Stunden constant $\alpha_D = +15°$. Der Abbau dieses Oximes kann nach WOHL (B. 24, 995) ebenso wie jener des d-Glykosoximes erfolgen.

Galaktose-Ureïde entstehen nach LOBRY DE BRUYN und SCHOORL (R. 19, 398) ebenso wie jene der d-Glykose, denen sie in jeder Hinsicht gleichen. Das gewöhnliche Ureïd krystallisirt nur langsam, ist unlöslich in absolutem Alkohol, und zeigt etwa $\alpha_D = +15{,}4°$ (SCHOORL, R. 22, 31).

Galaktose-Thiosemicarbazon gleicht völlig der Glykoseverbindung und krystallisirt aus 96 procentigem Alkohol in centimeterlangen, schönen Nadeln vom Smp. 148; es löst sich leicht in Wasser, kaum in heissem Alkohol, gar nicht in anderen Solventien, und giebt keine beständige Silberverbindung (NEUBERG und NEIMANN, B. 35, 2056).

Galaktose-Amidoguanidin. Das Chlorhydrat dieser Verbindung, $C_7H_{16}N_4O_5 . HCl + {}^1/_2 H_2O$, entsteht beim Erhitzen molecularer Mengen Galaktose und salzsauren Amidoguanidines in concentrirter wässeriger bezw. alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade, und bildet rhombische Krystalle, die, im Vacuum auf 125° erwärmt, das Krystallwasser abgeben, und zu einem farblosen Glase schmelzen; beim Umkrystallisiren aus Alkohol wird Krystall-Alkohol zurückgehalten, und es entstehen weisse, sehr hygroskopische Nadeln. Die wässerige Lösung der Substanz, auch der bei 125° entwässerten, ist schwach rechtsdrehend, die absolut-alkoholische linksdrehend, beim Eindampfen letzterer verbleiben aber Krystalle, deren Lösung wieder schwach rechtsdrehend ist.

Kocht man Lösungen von Galaktose und Amidoguanidinsulfat in Wasser bezw. Alkohol rückfliessend auf dem Wasserbade, und setzt Alkohol bis zur schwachen Trübung hinzu, so fällt die Verbindung $(C_7H_{16}N_4O_5)_2 . H_2SO_4 + 3 H_2O$ als schweres, bald erstarrendes Oel aus; sie bildet schöne, rhombische Krystalle, ist in Wasser leicht, in Alkohol etwas, in Aether gar nicht löslich, und zeigt schwache Rechtsdrehung. Durch Zerlegung mit Baryt-

hydrat erhält man die freie Base als stark alkalisch reagirende, sehr zersetzliche Masse; die Acetylirung gelang nicht (WOLFF, B. 28, 160 und 2613; Z. 45, 116 und 946).

Galaktose-Phenyl-Hydrazon, $C_6H_{12}O_5.N_2H.C_6H_5$, scheidet sich aus einer Mischung von 5 g Galaktose, 3 g Wasser, und 5 g Phenylhydrazin innerhalb einer Stunde als dicker Brei aus, und krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln vom Smp. 158°, die sich in zehn Theilen heissen Alkohols und 50 Theilen kalten Wassers, leicht in heissem Wasser, nicht aber in Aether und Chloroform lösen. Die Verbindung ist linksdrehend, $\alpha_D^{20} = -21,6^0$ für $p = 2$, und zwar wird dieser Werth mittelst frisch bereiteter Galaktoselösung bei 17,5° C. nach fünf Stunden, jedoch nicht völlig erreicht (die Reaction verläuft also nicht quantitativ), mittelst 24 Stunden gestandener Lösung, die keine Birotation mehr besitzt, aber auch erst in fünf Stunden, d. h. in Wirklichkeit langsamer. Das Hydrazon selbst besitzt keine Birotation; rauchende Salzsäure (5 Vol.) in eiskalter Lösung zerlegt es binnen ein bis zwei Stunden glatt in Galaktose und Phenylhydrazin (FISCHER, B. 20, 821; FISCHER und TAFEL, B. 20, 2566; JACOBI, A. 272, 170 und N. Z. 29, 271).

Galaktose-Bromphenyl-Hydrazon, $C_{12}H_{17}BrN_2O_5$, schmilzt nach NAUMANN bei 168°, und ist in kaltem Wasser und in Aether unlöslich.

Galaktose-α-Methylphenyl-Hydrazon, sowie einige analoge Verbindungen stellten LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN dar (R. 15, 226); es bildet weisse Nadeln vom Smp. 180°, löst sich wenig in Wasser und absolutem Alkohol, leicht in absolutem Methylalkohol, und eignet sich sehr gut zur Erkennung und Abscheidung der d-Galaktose.

Galaktose-α-Aethylphenyl-Hydrazon krystallisirt in weissen Nadeln vom Smp. 169°, ist unlöslich in Eisessig, wenig löslich in Wasser und absolutem Alkohol (100 ccm bei 16° gesättigter Lösung enthalten 0,1 g), und zeigt in Methylalkohol gelöst keine wahrnehmbare Drehung.

Galaktose-α-Amylphenyl-Hydrazon erhält man in hellgelben Nadeln vom Smp. 116°; es löst sich wenig in Wasser und absolutem Alkohol (in 100 ccm 0,6 g), leicht in absolutem Methylalkohol, und zeigt in dieser Lösung $\alpha_D = +4,4^0$.

Galaktose-α-Allylphenyl-Hydrazon scheidet sich in hellgelben Nadeln vom Smp. 157° ab, löst sich wenig in Wasser

und absolutem Alkohol (in 100 ccm 0,3 g), leicht in absolutem Methylalkohol, und zeigt in dieser Lösung $\alpha_D = -8,6^\circ$.

Galaktose-α-Benzylphenyl-Hydrazon gewinnt man in hellgelben Nadeln vom Smp. 154°; es löst sich wenig in Wasser und absolutem Alkohol (in 100 ccm 0,08 g), etwas in absolutem Methylalkohol (in 100 ccm 0,9 g), und zeigt in dieser Lösung $\alpha_D = -17,2^\circ$.

Galaktose-Diphenyl-Hydrazon vom Smp. 157° erwähnt STAHEL (A. 258, 942).

Galaktose-β-Naphtyl-Hydrazon krystallisirt in braunen Nadeln vom Smp. 167°; es löst sich etwas in Wasser und Alkohol von 96 Proc. (in 100 ccm 0,14 bezw. 0,24 g), leicht in absolutem Methylalkohol, zeigt in dieser Lösung $\alpha_D = +24,8^\circ$, und in Eisessig gelöst $\alpha_D = +2^\circ$. HILGER und ROTHENFUSSER (B. 35, 1842) stellten durch halbtägiges Stehen der filtrirten Mischung von Lösungen, die 1 g Galaktose in 1 ccm Wasser, bezw. 1 g des Hydrazines in 40 ccm 96 procentigen Alkohols enthielten, auch dieses Hydrazon in weissen, in feuchtem Zustande lichtempfindlichen Warzen dar, die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet den Smp. 190° besitzen; kalter Alkohol von 96 Proc. löst es kaum (100 ccm nur 0,0932 g), heisser leicht, Aether gar nicht. LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN (B. 35, 3083) denken auch hier an Isomerie; das nach HILGER's Angaben gewonnene Hydrazon zeigte $\alpha_D = 10^\circ$ (für $c = 0,4$ in Methylalkohol) und wurde durch Benzaldehyd mit Leichtigkeit gespalten. Nach HILGER ist aber Isomerie auch in diesem Falle ganz ausgeschlossen (B. 35, 3198).

Galaktose-Phenyl-Osazon, $C_{18}H_{22}N_4O_4$, stellte zuerst FISCHER dar (B. 17, 579). Es krystallisirt in derben, gelben Nadeln, die sich in kaltem Wasser, Aether, Benzol und Chloroform wenig, in Aether, sowie in heissem Wasser und Alkohol ziemlich, und in Weingeist von 60 Proc. leicht lösen, und zeigt in Eisessig gelöst, bei $c = 1$ bis 4, noch keine merkliche Rotation, bei hoher Concentration aber Linksdrehung (FISCHER, B. 20, 821 und 23, 385; FISCHER und TAFEL, B. 20, 2566). In absolutem Alkohol ist für $c = 0,2$ ebenfalls keine Drehung nachweisbar (OST, B. 28, 1503), in Pyridin-Alkohol (nach der Vorschrift von NEUBERG, B. 32, 3384), ist die Rotation $+0^\circ 48'$. Auf den Schmelzpunkt sind Reinheit der Substanz und Art des Erhitzens von besonders erheblichem Einflusse; unreines Osazon schmilzt schon bei 171 bis 174° (SCHEIBLER, N. Z. 13, 85; KOCH, a. a. O.; TOLLENS und KENT, Z. 35, 39), das reine Product sintert bei 180 bis 182°, schmilzt,

langsam erhitzt, unter Bräunung bei 188 bis 191°, und rasch erhitzt bei 193 bis 194° (FISCHER, B. 20, 821; TOLLENS, B. 20, 1004; KÖHLER, N. Z. 24, 291), und für besonders sorgfältig gereinigte Substanz steigt der Smp. auf 196 bis 197° (FISCHER und TAFEL, B. 20, 3390; BEYTHIEN und TOLLENS, Z. 39, 917). Dass der wahre Smp. bei 146° liegen soll, und die höheren Angaben besonderen Modificationen des Osazones entsprächen (BROWN und MORRIS, S. 1890, 57), scheint ebenso irrthümlich zu sein, wie die Berufung auf das von SKRAUP beobachtete analoge Verhalten des Traubenzuckers, da SKRAUP das Hydrazon und nicht das Osazon in zweierlei Formen erhielt.

Kocht man 100 ccm heiss gesättigter wässeriger Galaktosazon-Lösung mit 2 ccm Natronlauge, so erhält man viel Glyoxal-Osazon (LINTNER, Chz. 20, 763). Concentrirte Salzsäure (zehn Theile) führt das Osazon bei 20° binnen 30 Minuten in Galaktoson über; Zink und Essigsäure reduciren es zu einer dem Isoglykosamin analogen Base (FISCHER, B. 20, 821; 22, 87). SCHULZ und DITTHORN, die diese stets nur in sehr geringer Ausbeute und nicht genügend rein erhielten, beschreiben sie als optisch-inactiv und stark reducirend; das Chlorhydrat und Acetat sind in Alkohol löslich, das schön krystallisirte Oxalat ist unlöslich; Phenylhydrazin liefert Galaktosazon, Salpetersäure Schleimsäure (H. 32, 428). Vermuthlich liegt hier das Amin einer noch näher zu bestimmenden Ketogalaktose vor. Identisch mit diesem Körper soll angeblich das sogenannte „Galaktosamin“ sein, das SCHULZ und DITTHORN bei der Hydrolyse eines in der Eiweissdrüse des Frosches vorkommenden Glykoproteides beobachteten, jedoch nicht in ausreichender Reinheit darstellten. (H. 29, 372; 32, 428.)

Galaktose-p-Hydrazonobiphenyl krystallisirt nach MÜLLER (B. 27, 3105) nur schwierig in Sternen farbloser Nadeln, die bei 157 bis 158° unter Zersetzung schmelzen, und sich nur wenig in heissem Wasser lösen.

Galaktose-Benzhydrazon entsteht gemäss der Gleichung $C_6H_{12}O_6 + C_7H_8N_2O = H_2O + C_{13}H_{18}N_2O_6$ genau ebenso wie das analoge Derivat der l-Arabinose, jedoch hat man in alkoholischer Lösung zwei Stunden zu kochen, und dann auf $^1/_3$ bis $^1/_4$ Vol. einzudicken. Es bildet lange weisse rechteckige Plättchen, schmilzt unter Zersetzung bei 178°, löst sich kaum in kaltem Wasser und Alkohol, leichter in heissem Alkohol, und zersetzt sich in wässeriger Lösung (SUBASCHOW, Z. 46, 270).

Galaktose-o-Diamidobenzol, $C_6H_4<^{NH}_{NH}>C_6H_{10}O_5$, wird wie die entsprechende Verbindung des Traubenzuckers gewonnen; es schmeckt bitter, ist sehr beständig, krystallisirt in Warzen weisser Nadeln vom Smp. 246°, ist in Wasser und Alkohol wenig, in Aether gar nicht löslich, wirkt nicht reducirend, und zeigt in Salzsäure gelöst Rechtsdrehung. Das Chlorhydrat enthält $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser, und ist in Wasser leicht, in Salzsäure wenig löslich; das Bromhydrat ist krystallwasserfrei (GRIESS und HARROW, B. 20, 3111).

Galaktose-γ-Diamidobenzoësäure,

$$C_6H_3(COOH)<^{NH}_{NH}>C_6H_{10}O_5 + H_2O,$$

bildet weisse Nadeln, und verliert das Krystallwasser bei 110° (GRIESS und HARROW, a. a. O.).

Galaktose-Lecithin gleicht nach BING völlig der analogen Verbindung der Glykose (s. diese).

Galaktose-Cyanhydrin. Lässt man 30 g Galaktose mit 6 g Wasser, der äquivalenten Menge Blausäure von 50 Proc., und einigen Tropfen Ammoniak stehen, so scheiden sich schon nach sechs bis acht Stunden weisse Nadeln des Amides der α-Galaktosecarbonsäure ab, das man rein erhalten kann, wenn man nach 12 Stunden 1 Vol. Wasser zusetzt, gut durchschüttelt, und die Lauge sofort auf Thonplatten absaugt. Man braucht jedoch nur einen kleinen Theil des Amides als solches abzuscheiden; man erwärmt es mit frisch bereiteter Kalkmilch auf dem Wasserbade, bis kein Ammoniak mehr entweicht, rührt das krystallisirte basische Calciumsalz mit kaltem Wasser an, zersetzt es vorsichtig mit Oxalsäure, und kocht das Filtrat mit Bleicarbonat, worauf sich beim Erkalten reines α-galaktosecarbonsaures Blei ausscheidet. Nun zersetzt man die Hauptmenge des Reactionsproductes aus Galaktose und Blausäure direct mit Kalkmilch, verfährt dann weiter wie oben, dampft das Filtrat, das das Bleisalz enthält, zum Syrup ein, und verrührt in diesen das vorher gewonnene reine Bleisalz; nach ein bis zwei Tagen ist dann die Bleiverbindung völlig auskrystallisirt, worauf man sie absaugt, abpresst, umkrystallisirt, und sodann mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Verdunstet man das Filtrat im Vacuum über Schwefelsäure, so krystallisirt die reine α-Galaktosecarbonsäure, dampft man es im Wasserbade ein, so erhält man ein Gemisch der

Säure und ihres Laktones (Kiliani, B. 21, 915 und 22, 385; Maquenne, C. r. 106, 286).

Nach Fischer (A. 288, 139) kann man bequemer in folgender Weise verfahren: Man löst 100 g Galaktose in einer Stöpselflasche in 150 ccm heissem Wasser, kühlt auf 0° ab, fügt 28 ccm wasserfreier Blausäure und zwei bis drei Tropfen Ammoniak bei, und stellt 24 Stunden in Eiswasser, worauf sich 25 Proc. des Amides in rein weissen, und nach weiteren drei Tagen noch 25 Proc. in weniger reinen Krystallen abscheiden. Man wäscht sie mit kaltem Wasser und Alkohol, bringt mit zehn Theilen Wasser fast bis zum Sieden, kocht einige Stunden unter Wasserersatz mit 1,5 Theilen reinem krystallisirtem Barythydrat, bis alles Ammoniak ausgetrieben ist, fällt das Baryum mittelst Schwefelsäure, entfärbt mit Thierkohle, concentrirt das Filtrat, erwärmt den Syrup unter zeitweisem Zusatz von Alkohol zwei bis drei Tage im Wasserbade, wobei fast alle freie Säure in das Lakton übergeht, und löst in fünf Theilen heissem Methylalkohol; beim Erkalten krystallisiren etwa 40 Proc. des Laktones sofort, und die restlichen beim Concentriren der Mutterlauge. Man reinigt durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Methylalkohol unter Zusatz von Thierkohle, und erhält etwa 37,5 Proc. Lakton vom Gewichte der Galaktose.

Entgegen den Carbonsäuren anderer Zucker ist die α-Galaktosecarbonsäure oder α-Galaheptonsäure, $C_7H_{14}O_8$, auch in freiem Zustande beständig; sie bildet weisse Nadeln, die 10 bis 15 Proc. im Vacuum und über Schwefelsäure entweichendes Krystallwasser enthalten und wasserfrei bei 145° schmelzen, ist in Wasser leicht, in absolutem Alkohol fast gar nicht löslich, zeigt kein Drehungsvermögen, und verliert beim Schmelzen anscheinend 2 Mol. Wasser, indem ein amorpher, beim Erwärmen mit Wasser nicht mehr krystallisirender Rückstand verbleibt. Verdampft man die wässerige Lösung zum Syrup, oder kocht sie eine Stunde lang, so entsteht das Lakton $C_7H_{12}O_7$; es krystallisirt in langen, flächenreichen, farblosen Nadeln, die bei 142° erweichen und rasch erhitzt bei 147° schmelzen, löst sich leicht in Wasser, wenig in Alkohol, zeigt für $c = 9{,}848$ $\alpha_D^{20} = -52{,}3°$ (Fischer, A. 288, 139), und liefert bei der Reduction mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung nach Fischer (B. 23, 936) α-Galaheptose und weiterhin α-Galaheptit $C_7H_{14}O_7$ (s. diese). Das neutrale Calciumsalz der α-Galaktosecarbonsäure ist amorph, das qasische krystallinisch; $(C_7H_{13}O_8)_2 . Ba$ bildet weisse, in Wasser

schwer, in Alkohol gar nicht lösliche Nadeln, und zeigt für $c = 12$ $\alpha^{20}_{D} = + 5{,}5^{0}$ (MAQUENNE a. a. O.); $C_7H_{13}KO_8 + \frac{1}{2} H_2O$ krystallisirt in weissen Prismen und wird bei 110° wasserfrei; das Bleisalz fällt in Form feiner weisser Nadeln aus, die sich in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht lösen. Das Amid $C_7H_{15}NO_7$ scheidet sich, wie bereits erwähnt, bei mehrtägigem Stehen des Galaktose-Blausäure-Gemisches in schön weissen Nadeln vom Smp. 194° ab, ist in Wasser und Alkohol schwer, in heisser Essigsäure leicht löslich, und wird beim Kochen mit Wasser ziemlich glatt verseift. Das Hydrazid fällt schon in der Wärme fast quantitativ aus, und ist daher zur Erkennung und Abscheidung der Säure sehr geeignet; aus 25 Theilen siedenden Wassers krystallisirt es in kugelförmigen Aggregaten feiner farbloser Nadeln, die rasch erhitzt bei 220° unter Zersetzung und Gasentwickelung schmelzen, und sich nur wenig in Wasser und Alkohol lösen (FISCHER, A. 288, 139).

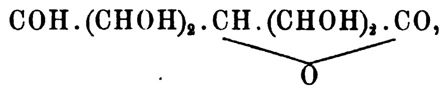
α-Amino-α-Galaheptonsäure oder Galaheptosaminsäure, $CH_2OH.(CHOH)_4.CH(NH_2).COOH$, ein Analogon der α-Glykosaminsäure, gewannen FISCHER und LEUCHS (B. 35, 3787; 36, 29) sowie FISCHER und BERGELL (B. 35, 3785) aus Galaktose und Cyanammonium, oder aus Galaktosimin und Blausäure. Am besten löst man 35 g frisch bereitetes und gut abgepresstes Galaktosimin-Ammoniak nebst 16 ccm wasserfreier Blausäure in 20 ccm Wasser, giesst, sobald Bräunung beginnt (nach etwa drei Stunden), in 200 ccm eiskalter Salzsäure vom specifischen Gewichte 1,19 ein, concentrirt nach eintägigem Stehen im Vacuum, löst den Rückstand in 150 ccm Wasser, setzt Natronlauge zu, bis Geruch nach Ammoniak auftritt, kocht dieses weg, kühlt mit Eis ab, und krystallisirt das abgeschiedene Product unter Zusatz von Knochenkohle aus Wasser um. Die reine α-Amino-α-Galaheptonsäure, $C_7H_{15}O_7N + H_2O$, bildet mikroskopische Tafeln und Prismen, die sich bei 210° bräunen und bei 235° unter Zersetzung schmelzen, löst sich in 962 Theilen Wasser von 20° und in 30 Theilen von 100°, ist unlöslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in kaltem Natron und Ammoniak (beim Erwärmen erfolgt aber Zersetzung), löslich in fünfprocentiger Salzsäure, und zeigt in letzterer Lösung, aus der Alkohol sie unverändert ausfällt, $\alpha^{20}_{D} = +11{,}33^{0}$ für $c = 1{,}2967$. So wie aus der d-Glykosaminsäure das d-Glykosamin, so kann auch aus der Galaheptosaminsäure eine dem d-Glykosamin analoge Base gewonnen werden. Das Kupfersalz $(C_7H_{14}O_7N)_2.Cu + 2H_2O$ fällt auf Zusatz von Kupfersulfat zur Lösung der Säure in der be-

rechneten Menge Natronlauge als hellblauer Niederschlag aus, der das Krystallwasser bei 130° abgiebt, und sich erst in 600 Theilen siedenden Wassers löst. Eine sehr charakteristische Verbindung ist die β-Naphtalinsulfo-Galaheptosaminsäure, $CH_2OH.(CHOH)_4.CH(NH.SO_2.C_{10}H_7).COOH$, die man erhält, indem man Lösungen von 1 Mol. der Säure in der berechneten Menge Natronlauge und von 2 Mol. β-Naphtalinsulfochlorid in Aether zusammenschüttelt, nach 1 bis $1^1/_2$ Stunden noch dreimal die nämliche Menge n-Alkali hinzufügt, und das mit Knochenkohle behandelte Filtrat mit Säure übersättigt. Durch wiederholte Krystallisation aus heisser, stark verdünnter Salzsäure erhält man schöne Gruppen mikroskopischer, feiner, weisser Nadeln, die bei 198° unter Zersetzung schmelzen, und sich leicht in heissem Wasser lösen, kaum aber in kaltem, in Alkohol, und in Aether.

Bei der Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor liefert die α-Galaktosecarbonsäure normales Heptolakton und etwas normale Heptylsäure, $C_7H_{14}O_2$, bei der Oxydation Carboxygalaktonsäure, $C_7H_{12}O_9$, d. i. α-Gala-Pentoxy-Pimelinsäure. Zur Darstellung dieser, auch α-Galaheptondisäure genannten Säure digerirt man einen Theil α-galaktosecarbonsaures Calcium mit $1^1/_2$ Theilen Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1,2 bei 50° einige Stunden im Wasserbade, concentrirt nach 24 Stunden vorsichtig, indem man unter Wasserzusatz eindampft, bis alle Salpetersäure verjagt ist, löst in Wasser, fällt den Kalk genau mit Oxalsäure, neutralisirt mit Kali, versetzt das concentrirte Filtrat mit viel Essigsäure, und rührt stark um; binnen 24 Stunden krystallisirt dann das saure Kaliumsalz, das man in das Cadmiumsalz überführt (s. unten), das mittelst Schwefelwasserstoff zerlegt die freie Säure liefert. Die α-Galaheptondisäure, $C_7H_{12}O_9$ oder $COOH.(CHOH)_5.COOH$, krystallisirt in mikroskopischen Tafeln und Prismen vom Smp. 171°, sintert bei 168°, ist in Wasser wenig löslich, zeigt nach FISCHER (A. 288, 139) für $c = 6{,}87$ $\alpha_D^{20} = +15{,}08°$, und wirkt nicht reducirend; die neutralen Alkalisalze sind amorph, $C_7H_{11}NaO_9$ bildet weisse Warzen, $C_7H_{11}KO_9 + 1^1/_2 H_2O$ seidenglänzende, in Alkohol unlösliche, mit Wasser leicht stark übersättigte Lösungen ergebende Nadeln; $C_7H_{10}CdO_9 + 2H_2O$ wird aus der mit Kali neutralisirten Lösung des sauren Kaliumsalzes auf Zusatz von Cadmiumnitrat in Warzen feiner Nadeln abgeschieden, ebenso $C_7H_{10}BaO_8 + 3H_2O$ auf Zusatz von Chlorbaryum; das Bleisalz bildet weisse Krystalle, die

sich in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht lösen (KILIANI, B. 22, 521).

Wenn man die oben beschriebene Oxydationsmischung nicht eindampft, sondern sofort über Aetzkalk eindunsten lässt, so scheiden sich nach einigen Tagen Krystalle der Formel $C_7H_{10}O_7$ aus, die das Lakton einer Aldehydsäure $C_7H_{12}O_8$ oder COH .$(CHOH)_5$.COOH, darstellen, die KILIANI Aldehydgalaktonsäure nannte (B. 32, 1385). Das Lakton krystallisirt in grossen farblosen Prismen oder Tafeln, die bei 190° unter Gelbfärbung sintern, bei 205° schmelzen, löst sich in drei Theilen heissem Wasser, reagirt neutral, wirkt stark reducirend, giebt ein Hydrazon, $C_{13}H_{16}N_2O_6$, das schwer lösliche Wärzchen mikroskopischer Säulen vom Smp. 166° bildet, und wird durch Bromwasser quantitativ zu Carboxygalaktonsäure oxydirt. Seine Constitution ist vermuthlich



also analog jener des Anhydrides der Glykuronsäure. — Die Nitrile der Anilido- und Toluido-α-Galaktosecarbonsäure entstehen durch Einwirkung von Blausäure auf Galaktose-Anilid bezw. -Toluid, und bilden weisse, bei 138° bezw. 145° schmelzende Krystalle der Formel $C_{13}H_{18}N_2O_5$ bezw. $C_{14}H_{20}N_2O_5$; die Phenylhydrazide der entsprechenden Säuren schmelzen bei 203° bezw. 206° (STRAUSS, B. 27, 1287).

Eine zweite Galaktosecarbonsäure, die β-Galaheptonsäure, entsteht nach FISCHER und MORRELL (B. 27, 352) neben der von KILIANI beobachteten, und bleibt in kleiner Menge in den Mutterlaugen der α-Galaheptonsäure zurück. Zu ihrer Darstellung kocht man nach FISCHER (A. 288, 139; N. Z. 36, 42) die von je 100 g Galaktose verbliebene Mutterlauge mit 100 g in fünf Theilen Wasser gelösten Barythydrates, bis alles Ammoniak ausgetrieben ist, fällt den Baryt genau mit Schwefelsäure, verdampft das mit Thierkohle entfärbte Filtrat zum Syrup, kocht einen Theil von diesem mit drei Theilen Wasser und ²/₃ Theilen Phenylhydrazin zwei Stunden im Wasserbade, und kühlt in Eiswasser ab. Die ausfallenden Krystalle löst man in 20 Theilen heissem Wasser, kühlt wieder ab, entfernt die sich zuerst ausscheidenden Krystalle, die wesentlich aus dem Phenylhydrazide der α-Galaheptonsäure bestehen, concentrirt die restliche Lösung, und lässt sie erkalten, wobei das β-Galaheptonsäure-Hydrazid,

mit nur wenig der α-Verbindung gemengt, krystallisirt; die eingedickte, mit Aether ausgezogene, in vier Theilen heissem Wasser (nebst etwas Thierkohle) gelöste Restlauge, liefert eine zweite Krystallisation; man laugt die gesammten Krystalle mit 3,5 Theilen heissem Wasser aus, krystallisirt sie aus 25 Theilen heissen Alkohols von 50 Proc. so oft um, bis der Schmelzpunkt nicht mehr fällt, und zerlegt dann das Hydrazid.

Die freie β-Galaheptonsäure ist ein saurer Syrup, der beim Concentriren theilweise in das Lakton übergeht; beim mehrstündigen Erhitzen mit Pyridin und fünf Theilen Wasser auf 135 bis 140° erfolgt theilweise Umlagerung in die α-Verbindung, und dieser Vorgang ist anscheinend auch umkehrbar (Fischer, B. 27, 3194 und 3198). Das Calcium-, Baryum-, und Cadmium-Salz sind in Wasser leicht lösliche Syrupe; zweifach basischer Bleiessig fällt ein krystallinisches Bleisalz. Das Hydrazid krystallisirt in farblosen kleinen Schuppen, die rasch erhitzt bei 185° unter Zersetzung schmelzen; in heissem Wasser ist es leicht löslich (in vier Theilen), in kaltem schwieriger (in 13 Theilen), in absolutem Alkohol und Aether gar nicht, und zeigt für $c = 7{,}597$ $\alpha_D^{20} = -6{,}32°$.

Das Lakton ist ein saurer Syrup, und giebt bei der Reduction β-Galaheptose (s. diese), bei der Oxydation β-Galaheptondisäure oder β-Gala-Pentoxy-Pimelinsäure. Man stellt diese am besten, genau wie die α-Verbindung, aus β-galaheptonsaurem Calcium dar; trägt man das rohe, fein gepulverte Calciumsalz in die heisse wässerige Lösung der berechneten Menge Oxalsäure ein, digerirt eine Stunde, entfärbt mit Thierkohle, kocht das auf 2 Proc. Säuregehalt verdünnte Filtrat mit Calciumcarbonat, und lässt das Filtrat erkalten, so erhält man das reine Calciumsalz. Es bildet farblose Krystalle der Zusammensetzung $C_7H_{10}CaO_9 + 2H_2O$, und verliert das Wasser erst bei 130°; 0,422 g, in 44 ccm heisser fünfprocentiger Salzsäure gelöst, zeigen, sofort nach dem Abkühlen, im 100 mm-Rohre $\alpha = +2{,}7°$. Bei der Zersetzung mit Oxalsäure erhält man die freie Säure als wasserlöslichen Syrup; beim Concentriren ihrer Lösung geht sie theilweise in ein Lakton über.

Kalium-Galaktosat fällt nach Fudakowsky (a. a. O.) quantitativ aus, wenn man eine heiss gesättigte, absolut alkoholische Lösung von Galaktose mit alkoholischem Kali versetzt; eine ähnliche Natriumverbindung, sowie ein krystallisirtes Doppelsalz von Galaktose und Kochsalz soll ebenfalls existiren.

Natrium-Galaktosat erwähnen auch FISCHER und ARMSTRONG (B. 35, 3144).

Baryum-Galaktosat, $(C_6H_{11}O_6)_2 . Ba + BaO$, erhielt FUDAKOWSKY aus absolut alkoholischer Galaktose-, und methylalkoholischer Baryt-Lösung, in Form eines weissen amorphen Niederschlages.

Blei-Galaktosat. Eine weisse, sich beim Erhitzen röthende Bleiverbindung wird aus verdünnter wässeriger Galaktoselösung durch Bleizucker theilweise, durch ammoniakalischen Bleiessig quantitativ ausgeschieden (BERTHELOT; FUDAKOWSKY a. a. O.); ein Theil Galaktose, in 1 Vol. absolutem Alkohol gelöst, giebt mit einem Theile Bleiessig ebenfalls eine schwere weisse Fällung (MEYER, B. 17, 685). Ein nicht näher untersuchtes, anscheinend basisches Bleigalaktosat von orangegelber Farbe erwähnt SVOBODA (Z. 46, 107).

Cyankalium-Verbindung. Eine solche glaubt SCHUMACHER beobachtet zu haben (Chz. 26, 747).

Glykosid-artige Verbindungen. Auf das Vorkommen solcher ist schon weiter oben hingewiesen worden.

6. Nachweis und Bestimmung der Galaktose.

Zum qualitativen Nachweise der Galaktose kann, falls es gelingt, sie rein abzuscheiden, die charakteristische Krystallisation in sechseckigen Sternen dienen, anderenfalls die Entstehung von Schleimsäure bei der Oxydation, die Abscheidung des schwer löslichen Phenyl-Hydrazones oder Methylphenyl-Hydrazones, sowie die Fällung des Phenyl-Osazones, dessen mikroskopisches Bild sich z. B. von jenem des d-Glykosazones in auffälliger Weise unterscheidet (MAQUENNE, C. r. 112, 799), und das namentlich auch in vierprocentiger Eisessiglösung noch kein wahrnehmbares Drehungsvermögen besitzt (FISCHER, B. 23, 385), während es in NEUBERG's Pyridin-Alkohol-Gemisch die Rotation $+0^{0} 48'$ zeigt (B. 32, 3386); auch erhält man nach der, schon wiederholt erwähnten Methode MAQUENNE's, aus 1 g Galaktose nur 0,23 g Osazon, während z. B. 1 g Traubenzucker 0,32 g ergiebt. Die Reductionserscheinungen stimmen mit jenen der Glykose fast durchaus überein und liefern daher kein qualitativ brauchbares Merkmal; von den Reagentien SJOLLEMA's (Chz. 21, 739) ist das ammoniakalisches Kupfersulfat enthaltende kaum, das Kupferacetat enthaltende aber gut brauchbar; alkoholische Wismuth-

lösung giebt nach GAWALOWSKI (F. 38, 20; N. Z. 42, 36) einen grauen Niederschlag und eine fast farblose Lösung, Ammonium-Molybdat eine ziemlich intensive blaue Färbung. Mit α-Naphtol findet nach GAWALOWSKI (a. a. O.), mit Phloroglucin nach WHEELER und TOLLENS (Z. 39, 848) keine merkliche Reaction statt, ebensowenig mit fuchsinschwefliger Säure (ERWIG und KOENIGS, B. 22, 2207). VILLIERS und FAYOLLE (C. r. 119, 75) beobachteten jedoch Röthung der Fuchsinlösung, wenn diese ohne jeden Ueberschuss schwefliger Säure allmählich entfärbt und unter Luftabschluss aufbewahrt worden war. Mit Brenztraubensäure und β-Naphtylamin verbindet sich die Galaktose nicht (DOEBNER, B. 27, 354).

Die quantitative Bestimmung der Galaktose kann in reiner Lösung polarimetrisch geschehen, oder nach STOLLE auch mit Hülfe des Brechungsvermögens (Z. 51, 478); dieses beträgt z. B. bei 17,5° für 1 bis 20 Proc. Zucker:

0	1,333 00	7	1,343 66	14	1,354 16
1	1,334 49	8	1,344 90	15	1,355 75
2	1,335 82	9	1,346 11	16	1,357 32
3	1,337 26	10	1,347 92	17	1,358 89
4	1,338 73	11	1,349 43	18	1,360 50
5	1,340 27	12	1,350 98	19	1,362 10
6	1,341 82	13	1,352 57	20	1,363 69

Bei der Bestimmung mittelst Kupferlösung reduciren nach SOXHLET 0,5 g Galaktose in einprocentiger Lösung 98 ccm unverdünnter und 94 ccm vierfach verdünnter FEHLING'scher Lösung; das Reductionsverhältniss wird durch Verdünnung erniedrigt, durch Kupferüberschuss erhöht, jedoch in geringerem Grade als das der Glykose; worauf der entgegengesetzte Befund von TARULLI (G. 26, 485; N. Z. 38, 137) zurückzuführen ist, bleibt noch aufzuklären. Je 50 ccm FEHLING'scher Lösung werden gerade reducirt: nach SOXHLET durch 0,2551 g, nach MEYER (B. 17, 685) durch 0,2552 g, nach BAUER (J. pr. II, 30, 367) durch 0,2597 g, nach HAEDICKE und TOLLENS (Z. 37, 19) durch 0,2606 g Galaktose in einprocentiger Lösung. Arbeitet man nach der Vorschrift ALLIHN's, so ergiebt eine Kochzeit bis sieben Minuten nur geringe, eine solche von 7 bis 30 Minuten aber sehr bedeutende Differenzen (J. pr. II, 22, 72); bei genauer Einhaltung einer Kochdauer von drei bis vier Minuten entsprechen nach STEIGER (F. 28, 444):

Kupfer mg	Galaktose mg	Kupfer mg	Galaktose mg	Kupfer mg	Galaktose mg
49,9	25,0	211,2	112,5	354,0	200,0
73,1	37,5	237,7	125,0	375,0	212,5
94,8	50,0	254,0	137,5	393,6	225,0
120,2	62,5	277,5	150,0	411,8	237,5
142,4	75,0	297,6	162,5	434,5	250,0
165,4	87,5	316,4	175,0		
188,7	100,0	335,0	187,5		

Zwischen diese Werthe kann im geraden Verhältnisse zur vorhandenen Differenz interpolirt werden. Die von STEIGER eingehaltene Arbeitsweise bestand darin, 34,64 g Kupfervitriol zu 500 ccm, 173 g Seignettesalz zu 400 ccm, und 500 g Natron zu 1000 ccm zu lösen, je 100, 80, und 20 ccm dieser Lösungen zu mischen, und 60 ccm des Gemenges nebst 60 ccm Wasser und 25 ccm der Zuckerlösung drei bis vier Minuten zu kochen.

Bei Anwendung OST'scher Lösung findet man gewichtsanalytisch, bei 6 bis 20 Minuten Kochzeit, für 50 mg Galaktose 143,5 bis 145,2 mg Kupfer, und maassanalytisch werden 50 ccm Kupferlösung durch 117 mg Galaktose eben gefärbt; bei genau zehn Minuten Kochdauer entsprechen gewichtsanalytisch:

Kupfer mg	Galaktose mg	Kupfer mg	Galaktose mg	Kupfer mg	Galaktose mg
50	17,4	140	48,3	230	82,4
60	20,8	150	51,8	240	86,6
70	24,2	160	55,4	250	91,2
80	27,6	170	59,0	260	95,9
90	31,1	180	62,7	270	100,7
100	34,5	190	66,4	280	106,1
110	38,0	200	70,3	290	112,0
120	41,4	210	74,3	298,7	117,0
130	44,8	220	78,3		

Von KNAPP'scher Lösung werden, nach SOXHLET, 100 ccm durch 245 mg Galaktose in halbprocentiger, und durch 242 mg in einprocentiger Lösung reducirt; 100 ccm SACHSSE'scher Lösung erfordern 438 bezw. 442 mg Galaktose; demnach reducirt 1 g dieser Zuckerart in einprocentiger Lösung 413 ccm KNAPP'scher und 236 ccm SACHSSE'scher Lösung. BAUER (a. a. O.) fand für letztere 229,5 ccm.

Zwecks Anwendung der KJELDAHL'schen Arbeitsweise hat WOY auch für die Galaktose Tabellen berechnet (N. Z. 37, 29), denen folgende Zahlen entnommen sind:

Es entsprechen mg CuO:	Für 15 ccm Lösung		Für 30 ccm Lösung		Für 50 ccm Lösung	
	mg Cu	mg Gal.	mg Cu	mg Gal.	mg Cu	mg Gal.
5	4,0	2,0	—	—	—	—
25	20,0	10,2	—	—	—	—
50	39,9	20,9	39,8	19,8	—	—
75	59,9	32,3	59,9	30,1	—	—
100	79,9	44,4	79,9	40,7	—	—
125	99,8	57,4	99,8	51,4	—	—
150	119,8	71,6	119,8	62,5	119,8	59,7
175	—	—	139,8	74,0	139,8	70,2
200	—	—	159,7	85,6	159,7	80,9
225	—	—	179,7	97,8	179,7	91,7
250	—	—	199,7	110,5	199,7	102,6
275	—	—	219,6	123,5	219,6	113,9
300	—	—	239,6	137,2	239,6	125,5
325	—	—	259,6	151,4	259,6	137,1
350	—	—	—	—	279,5	149,0
375	—	—	—	—	299,5	161,2
400	—	—	—	—	319,4	173,6
425	—	—	—	—	339,4	186,4
450	—	—	—	—	359,4	199,4
475	—	—	—	—	379,3	212,8
500	—	—	—	—	399,3	226,6
525	—	—	—	—	419,3	240,7

Eine Methode, um die Galaktose aus dem Gewichte der bei ihrer Oxydation entstehenden Schleimsäure zu bestimmen, erdachten TOLLENS (A. 227, 223; Z. 36, 221) und CREYDT (B. 19, 3115; Z. 37, 153). Man bringt 5 g Galaktose, bezw. die 5 g Trockensubstanz entsprechende Menge der zu prüfenden Substanz, nebst 60 ccm Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1,15 in ein Becherglas von etwa 60 mm Bodendurchmesser, dampft die etwa 25 mm hohe Flüssigkeitsschichte auf dem Wasserbade unter Umrühren genau auf ein Drittel ihres Volumens ab, rührt nach völligem Erkalten 0,5 g trockene reine Schleimsäure ein, verdünnt mit 100 ccm Wasser, lässt ein bis zwei, besser aber zwei bis drei Tage unter öfterem Umrühren (alle 8 bis 12 Stunden) stehen, sammelt dann die ausgefallene Schleimsäure auf einem trockenen gewogenen Filter, wäscht zweimal mit je 5 ccm Wasser von nicht mehr als 20° C. vorsichtig aus, trocknet bei 100°, und wägt; nach

Abzug der zwecks Anregung der Krystallisation zugesetzten 0,5 g Schleimsäure entsprechen je 77,4 Säure 100 Theilen Galaktose. Falls sich die Verunreinigungen beim Auswaschen nicht lösen, oder Absätze verursachen (wie Cellulose, Calciumsalze, u. dergl.), so muss man die Schleimsäure aus der abgeschiedenen und abfiltrirten Substanz ausziehen, indem man diese sammt dem Filter in einer Lösung von Ammoniumcarbonat erwärmt, das Filtrat in einer Schale bis fast zur Trockne verdampft, den Rückstand mit verdünnter Salpetersäure ansäuert, die so gefällte Schleimsäure mit etwas Wasser auswäscht, sie auf einem gewogenen Filter sammelt, und wägt.

Dieses Verfahren ist namentlich zur quantitativen Bestimmung sogen. Galaktose-liefernder Gruppen in Zuckerarten, Kohlenhydraten, etc., sehr brauchbar; zu bemerken ist jedoch, dass die Anwesenheit grosser Mengen fremder organischer Stoffe die Abscheidung der Schleimsäure häufig stört, oft sogar gänzlich hindert.

Zur Abscheidung und Erkennung der Galaktose neben den meisten anderen Zuckerarten eignet sich nach LOBRY DE BRUYN vorzugsweise ihr Methylphenyl-Hydrazon (s. oben); in manchen Fällen, z. B. zur Erkennung neben l-Arabinose, lässt sich auch die Unlöslichkeit des Phenyl-Hydrazones in Chloroform verwerthen (HERZFELD und STOLLE, Bl. Ass. 14, 376). Arabinose neben Galaktose wird nach SUBASCHOW (Z. 46, 270) mittelst Benzhydrazid nachgewiesen; lässt man z. B. 75 ccm des diese beiden Zucker enthaltenden Syrups, mit 10 g Benzhydrazid und 75 ccm Wasser verrührt, einen Tag stehen, wäscht die ausfallenden Krystalle mit Wasser und Alkohol, und, nach viertelstündigem Auskochen mit 96 procentigem Alkohol, nochmals mit Alkohol, so ist alle Arabinose vollständig und in so reiner Form abgeschieden, dass die Verbindung keine Schleimsäurereaction mehr zeigt. Wie neben Xylose kann ferner Arabinose auch neben Galaktose mittelst des Benzylphenyl-Hydrazones isolirt werden (RUFF und OLLENDORFF, B. 32, 3234), und noch sicherer und einfacher mittelst des Diphenyl-Hydrazones (NEUBERG und WOHLGEMUTH, H. 35, 31). Xylose neben Galaktose empfiehlt GOLDSCHMIDT durch Fällen aus der schwach alkalischen Lösung mittelst Benzoylchlorid zu bestimmen (Z. ang. 1898, 792). d-Glykose lässt sich von Galaktose durch Vergährung mit Sacchar. apiculatus trennen (BAU, N. Z. 37, 164), noch besser aber durch Vergährung mit Sacchar. Ludwigii (DIENERT, C. 1900, 1033; THOMAS, C. r. 134,

610); man löst das Zuckergemisch in einer wässerigen Abkochung von Malzkeimen, die 1 Proc. Pepton und 1 Proc. Ammoniumphosphat enthält, und vergährt mittelst einer, in wässerigem Malzkeim-Extract nebst 1 Proc. Traubenzucker gezüchteten Reincultur; selbst kleine Glykosemengen werden völlig vergohren, während die Galaktose unangegriffen zurückbleibt; ihr Osazon zeigt in NEUBERG's Pyridin-Alkohol-Gemisch die Drehung $+0^{0}48'$, während jene des d-Glykosazones $-1^{0}30'$ beträgt (B. 32, 3386). Die grosse Löslichkeit des Hydrazones der Glykose in Wasser (gegenüber jener des Galaktosazones) liefert ebenfalls ein brauchbares Mittel zur Trennung (TANRET, Bl. III, 27, 392). Mannose neben Galaktose kann als Phenyl-Hydrazon abgeschieden werden (BOURQUELOT und HÉRISSEY, C. r. 129, 339).

Hat man Arabinose, Glykose und Galaktose neben einander zu bestimmen, so verfährt man nach HILGER und ROTHENFUSSER (B. 35, 1844) am besten wie folgt: 1. 5 g des im Vacuum eingedickten gemischten Zuckersyrups werden in 10 ccm Wasser aufgenommen, mit 10 ccm Alkohol versetzt, mit einer Lösung von 6,2 g Benzylphenyl-Hydrazin in 50 ccm absolutem Alkohol verrührt, und 15 bis 20 Stunden in einem verschlossenen Gefässe stehen gelassen, wobei die Arabinose-Verbindung auskrystallisirt. 2. Die Mutterlauge concentrirt man, erwärmt den Syrup mit 15 ccm frisch dargestellten 40procentigen Formaldehydes eine Stunde im Wasserbade, zieht dessen Verbindung mit Aether aus, dampft unter Aufblasen eines Luftstromes zum Syrup ein, löst diesen in absolutem Alkohol, setzt zum Filtrate 3 g β-Naphtylhydrazin in 96procentigem Alkohol gelöst, bringt mit 96procentigem Alkohol auf 100 ccm, und lässt 15 bis 20 Stunden stehen, wobei die Galaktose-Verbindung auskrystallisirt. 3. Die Mutterlauge kann man über Schwefelsäure stehen lassen, wobei erst ein Rest der Galaktose-Verbindung krystallisirt, und dann die Glykose-Verbindung; besser aber spaltet man abermals mit Formaldehyd und zieht dessen Verbindung mit Essigester aus, löst den Rückstand in 1 ccm Wasser, kocht mit einer Lösung von 1,5 g Diphenylhydrazin in 25 ccm Alkohol rückfliessend im Wasserbade, destillirt den Alkohol theilweise ab, setzt Aether zu, und lässt das Filtrat im verschlossenen Gefässe stehen, wobei die Glykose-Verbindung auskrystallisirt.

Man kann auch das Zuckergemisch in Alkohol lösen, mit der äquivalenten Menge in Alkohol gelösten β-Naphtylhydrazines und mit 40 Theilen des letzteren an Alkohol versetzen, und 15

bis 20 Stunden stehen lassen; die Galaktose-Verbindung krystallisirt aus, und aus der Mutterlauge fällt man dann die Arabinose mit Benzylphenyl-Hydrazin, und die Glykose mit Diphenyl-Hydrazin.

Bestimmungen von Pentosen oder Methylpentosen nach dem TOLLENS'schen Destillationsverfahren sind selbstverständlich auch neben Galaktose ausführbar.

O. Die Links-Galaktose (l-Galaktose).

Die l-Galaktose, $C_6H_{12}O_6$, ist von FISCHER und HERTZ (B. 25, 1247) auf synthetischem Wege erhalten worden, und zwar aus dem durch Reduction des Schleimsäure-Laktones mittelst Natriumamalgam entstehenden Laktone der i-Galaktonsäure (s. weiter unten); entweder kann man diese Säure mittelst des Strychninsalzes in ihre beiden Componenten spalten, und das Lakton der l-Galaktonsäure (s. unten) zu l-Galaktose reduciren, oder man reducirt unmittelbar das Lakton der i-Galaktonsäure zu i-Galaktose, und versetzt diese in alkoholische Gährung, wobei die l-Galaktose unverändert zurückbleibt. Bei Anwendung letzterer Darstellungsweise braucht man nicht von reinem i-Galaktonsäurelaktone auszugehen, sondern es genügt, das Rohproduct (s. unten) zu reduciren, den Zucker mittelst Alkohol von den vorhandenen Natriumsalzen zu trennen, die alkoholische Lösung zu verdunsten, den Syrup in zehn Theilen Wasser zu lösen, und fünf bis sechs Tage mit Bierhefe bei 30° C. gähren zu lassen. Aus der filtrirten, mit Knochenkohle entfärbten, zum Syrup eingedickten Lösung krystallisirt der Zucker binnen 12 bis 15 Stunden aus; man wäscht mit Methylalkohol, entfärbt nochmals mit Knochenkohle in verdünnter wässeriger Lösung, concentrirt diese zum Syrup, lässt sie 10 bis 12 Stunden stehen, verreibt die Krystalle mit Methylalkohol, löst sie in viel absolutem Alkohol, lässt die bis zur beginnenden Trübung eingeengte Lösung erkalten (wobei sich Aschenbestandtheile abscheiden), wiederholt dieses nach Bedarf mehrmals, und krystallisirt zuletzt aus Alkohol um.

Nach NEUBERG und WOHLGEMUTH (H. 36, 219) lässt sich l-Galaktose am vortheilhaftesten jedenfalls durch Vergährung der i-Galaktose (s. diese), oder selbst des aus Dulcit mittelst Hydroperoxyd gewonnenen Oxydationsproductes darstellen (wenn erforderlich mit dem Umwege über das Hydrazon).

Wie d-Galaktose aus l-Sorbinose, so entsteht auch l-Galak-

tose aus d-Sorbinose unter dem Einflusse verdünnter Alkalien, wobei als Nebenproducte d-Gulose, d-Idose, und l-Tagatose auftreten (LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN, R. 19, 1).

Die reine l-Galaktose bildet schöne weisse Krystalle vom Smp. 162 bis 163°, die sich leicht in Wasser und Weingeist, wenig in absolutem Alkohol, und fast gar nicht in Methylalkohol lösen, und besitzt Linksdrehung, in zehnprocentiger wässeriger Lösung, acht Minuten nach dem Auflösen $\alpha_D = -120°$, und als constanten Werth annähernd $\alpha_D = -73{,}6$ bis $-74{,}7°$. Sie ist vollkommen gährungsunfähig (FISCHER und THIERFELDER, B. 27, 2031). Bei der Oxydation entsteht zunächst l-Galaktonsäure, $C_6H_{12}O_7$, die aber, ebenso wie ihr rechtsdrehendes Lakton, bisher nicht rein gewonnen wurde; ihr Calciumsalz krystallisirt in fünfseitigen Tafeln, löst sich in zwei Theilen heissem Wasser, und zeigt, wenn man 0,2 g in 4 ccm Salzsäure 30 Minuten im Einschlussrohre auf dem Wasserbade erwärmt, nach dem Abkühlen Rechtsdrehung (etwa $+2{,}71°$ im 100 mm-Rohre), die aber mindestens zum Theil auf Rechnung des entstehenden Laktones zu setzen ist; im Uebrigen gleichen das Calciumsalz, das nach NEUBERG und WOHLGEMUTH (a. a. O.) aus dem vergohrenen rohen Dulcit-Oxydationsgemische leicht direct krystallisirende Cadmiumsalz, das Hydrazid, u. s. f., der l-Galaktonsäure völlig jenen der d-Galaktonsäure, und nur das Strychninsalz zeichnet sich durch viel grössere Löslichkeit in Wasser aus. Bei weiterer Oxydation giebt die l-Galaktose, sowie die l-Galaktonsäure, gewöhnliche Schleimsäure; durch Reduction der l-Galaktose erhält man Dulcit.

Das l-Galaktose-Hydrazon bildet in kaltem Wasser schwer lösliche Krystalle vom Smp. 158 bis 160°, und ist in wässeriger Lösung rechtsdrehend, $\alpha_D = +21{,}6°$; ein schön krystallisirtes l-Galaktose-Methylphenyl-Hydrazon erwähnen LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN (R. 19, 10); das bei 192 bis 195° unter Zersetzung schmelzende l-Galaktose-Phenyl-Osazon gleicht völlig dem der d-Galaktose und zeigt in verdünnter Lösung keine wahrnehmbare Rotation.

P. Die inactive Galaktose (i-Galaktose).

Die i-Galaktose, $C_6H_{12}O_6$, ist zuerst von FISCHER und HERTZ (B. 25, 1247) durch Reduction des Laktones der i-Galaktonsäure (s. unten) erhalten worden; nach NEUBERG und WOHL-

GEMUTH (H. 36, 219) kann man sie aber viel einfacher darstellen, indem man Dulcit mit Hydroperoxyd und Eisensalzen oxydirt, aus dem mit Baryumcarbonat behandelten und zum Syrup concentrirten Filtrate die Reste des Ducits mit Alkohol auszieht, eindampft, und die ausgeschiedenen Krystalle entweder mit Methylalkohol verreibt und zwischen Thonplatten abpresst, oder (besser) in Alkohol löst, das Hydrazon darstellt, und dieses mittelst Benzaldehyd oder Formaldehyd zerlegt.

Neben Xylose und etwas d-Galaktose entsteht i-Galaktose nach WINTERSTEIN (B. 31, 1571) bei der Hydrolyse des Chagual-Gummis, und neben Pentosen, Fukose, d-Glykose, und d-Mannose auch bei jener des japanischen Nori (TOLLENS und OSHIMA, B. 34, 1422); durch WINTERSTEIN's Beobachtung wurde zum ersten Male der Nachweis des natürlichen Vorkommens einer inactiven Zuckerart erbracht.

Um i-Galaktose nach dem Verfahren von FISCHER und HERTZ (a. a. O.) darzustellen, reducirt man eine schwach angesäuerte zehnprocentige kalte wässerige Lösung des reinen i-Galaktonsäure-Laktones mit Natriumamalgam (neun Theilen), übersättigt das Filtrat mit Natron, um Reste Lakton in die Säure zu verwandeln, neutralisirt nach 15 Minuten genau mit Schwefelsäure, setzt heissen absoluten Alkohol zu, bis die Lösung 85 Proc. von diesem enthält, filtrirt sie nach dem Erkalten von den Natriumsalzen ab, laugt aus letzteren, durch Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol, die Reste Zucker aus, und wiederholt dieses im Bedarfsfalle mehrmals; die vereinigten alkoholischen Filtrate werden concentrirt, und die ausgeschiedenen Krystalle mit Methylalkohol verrieben und gewaschen, worauf man den Zucker durch Lösen in viel absolutem Alkohol und Verdunsten der Lösung bis zur beginnenden Trübung von den Resten Asche befreit, und das alkoholische Filtrat einige Tage im Vacuum über Schwefelsäure stehen lässt.

Die i-Galaktose, die, wie NEUBERG und WOHLGEMUTH feststellten, eine racemische Verbindung ist, bildet harte farblose Krystallkuchen, schmilzt bei 143 bis 144°, ist optisch-inactiv, und wird von Bierhefe nur zur Hälfte vergohren, indem l-Galaktose unangegriffen zurückbleibt.

Die i-Galaktonsäure erhält man, ausser durch Oxydation der i-Galaktose, auch durch Reduction des Diäthylesters, besser und in grösserer Menge aber durch Reduction des Laktones der Schleimsäure. Man löst 150 g reine Schleimsäure in neun Litern

kochendem Wasser, concentrirt auf 1,5 Liter, trägt in die erkaltete, filtrirte, schwach angesäuerte und auf 0° abgekühlte Lösung des Laktones, unter gutem Umschütteln allmählich 100 g 2,5 procentiges Natriumamalgam ein, und fährt hiermit fort, bis die intermediär gebildete Aldehydsäure wieder verschwunden ist, und 1 ccm der Flüssigkeit etwa 5 ccm FEHLING'sche Lösung reducirt; von da ab lässt man die Flüssigkeit schwach alkalisch, und neutralisirt nur von Zeit zu Zeit, bis nach sieben Stunden etwa 2 bis 2,5 kg Natriumamalgam verbraucht sind, und 12 ccm Flüssigkeit 1 ccm FEHLING'sche Lösung nicht mehr völlig reduciren. Man neutralisirt nunmehr das Filtrat mit Schwefelsäure, concentrirt bis zur Krystallisation des Natriumsulfates, setzt dem Filtrate 50 g Schwefelsäure und sodann 7 Vol. heissen Alkohol von 96 Proc. zu, filtrirt nach dem Erkalten vom Natriumsulfate und Resten von Schleimsäure ab, verdunstet den Alkohol, kocht 30 Minuten mit überschüssigem Baryumcarbonat, und concentrirt die abfiltrirte Lösung; beim Erkalten erstarrt sie zu i-galaktonsaurem Baryum, das man auf porösem Thone absaugt, und aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Nach NEUBERG und WOHLGEMUTH (H. 36, 226) lässt sich i-Galaktonsäure am schnellsten und ausgiebigsten aus dem Rohproducte der Oxydation des Dulcites mittelst Brom darstellen, und in Form des Cadmiumsalzes isoliren.

Durch Zerlegen der wässerigen Lösung des Baryumsalzes mit Schwefelsäure erhält man die freie i-Galaktonsäure, $C_6H_{12}O_7$, die aber unbeständig ist, so dass beim Eindampfen ein farbloser, optisch-inactiver Syrup hinterbleibt, der eine Mischung der Säure und ihres Laktones $C_6H_{10}O_6$ enthält. Um das letztere rein zu gewinnen, löst man den Syrup in $^1/_3$ Theile heissem Wasser, saugt die beim Abkühlen (schon nach wenigen Stunden) ausfallenden Krystalle nach einigen Tagen sorgfältig mit der Pumpe ab, wäschst sie mit Alkohol und dann mit Aceton, löst durch rückfliessendes Kochen mit Aceton, und lässt das auf $^1/_3$ seines Volumens eingedickte Filtrat erkalten. Das Lakton $C_6H_{10}O_6$ krystallisirt in warzigen Aggregaten kleiner Prismen vom Smp. 122 bis 125°, reagirt neutral, ist in Wasser leicht, in Alkohol wenig, in Aceton und Essigester sehr wenig löslich, giebt bei der Reduction i-Galaktose, bei der Oxydation Schleimsäure, und liefert beim Kochen mit Alkalien und Erdalkalien oder deren Carbonaten, die Salze der i-Galaktonsäure: $(C_6H_{11}O_7)_2 . Ba + 2^1/_2 H_2O$ krystallisirt aus concentrirter wässeriger Lösung in kugeligen

Aggregaten sehr feiner, biegsamer Nadeln, die bei 140° noch nicht wasserfrei werden, über 140° aber sich zersetzen; $(C_6H_{11}O_7)_2 \cdot Ca + 2^1/_2 H_2O$ fällt aus der concentrirten wässerigen Lösung langsam als farbloses Pulver mikroskopischer Prismen aus, löst sich, einmal fest abgeschieden, erst in 40 bis 45 Theilen heissem Wasser (während die optisch-activen Componenten nur zwei Theile erfordern), und krystallisirt, wie viele racemische Salze, aus dieser Lösung nur schwierig und erst bei starkem Eindampfen; $(C_6H_{11}O_7)_2 . Cd + H_2O$ erhält man, ausser durch directe Krystallisation aus dem Oxydationsproducte der i-Galaktose, auch durch Kochen des Laktones mit Cadmiumhydroxyd und starkes Concentriren der Lösung, in kugeligen Aggregaten verwachsener Nadeln, die sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser lösen; eine basische Cadmiumverbindung, aus der Kohlensäure wieder die neutrale zurückbildet, entsteht beim Kochen mit viel überschüssigem Cadmiumhydroxyd; ein Bleisalz wird aus der heissen Lösung des Laktones durch Bleiessig gefällt. Das Hydrazid, $C_{12}H_{18}N_2O_6$, scheidet sich, bei einstündigem Kochen einer 20procentigen Lösung des Laktones mit einem Theile Phenylhydrazin im Wasserbade, während des Erkaltens ab, und krystallisirt aus heissem Wasser oder Weingeist in Sternen weisser Nadeln, die rasch erhitzt, bei 205° unter Zersetzung schmelzen.

Die Zerlegung der i-Galaktonsäure in ihre Componenten kann ebenso wie jene der i-Mannonsäure geschehen. Man kocht 20 g Lakton mit 600 ccm Alkohol von 70 Proc. und 50 g Strychnin eine Stunde, verdampft aus dem Filtrate unter Wasserzusatz den Alkohol, und concentrirt die vom überschüssigen Strychnin abfiltrirte Flüssigkeit zum Syrup; dieser scheidet in zwei Krystallisationen das d-galaktonsaure Strychnin ab, während das l-galaktonsaure Salz im Syrupe verbleibt. Man zersetzt die Salze mit Barytwasser, entfernt das Strychnin durch Ausziehen mit Aether, den Baryt durch genaues Fällen mit Schwefelsäure, kocht das eingeengte Filtrat mit Calciumcarbonat, und concentrirt nochmals; das d-galaktonsaure Salz krystallisirt hierbei mit einer gewissen Menge i-Salz zusammen, kann aber, in Folge seiner viel grösseren Löslichkeit, durch Auskochen mit zwei Theilen Wasser leicht von letzterem getrennt, und in krystallisirter Form rein gewonnen werden.

Das i-Galaktose-Hydrazon krystallisirt in farblosen, glänzenden, nach Tollens und Oshima (B. 34, 1422) quadratischen, bei 158 bis 160° unter Zersetzung schmelzenden Blättchen,

die in heissem Wasser leicht, in kaltem aber sehr wenig löslich sind; setzt man daher der kalten concentrirten wässerigen Lösung der i-Galaktose Phenylhydrazin zu, so scheidet sich das Hydrazon fast sofort als dicker Krystallbrei aus. Das i-Galaktose-Methyl-phenyl-Hydrazon bildet weisse Krystalle vom Smp. 183°, und ist in heissem Wasser leicht, in kaltem und in anderen Solventien schwer löslich (NEUBERG und WOHLGEMUTH, a. a. O.). Das i-Galaktose-Phenyl-Osazon schmilzt bei raschem Erhitzen unter Zersetzung bei 206°, und dürfte identisch mit dem oben erwähnten Osazone jener Zuckerart $C_6H_{12}O_6$ sein, die FISCHER und TAFEL (B. 20, 3390) bei der Oxydation des Dulcits mit Brom erhielten; die von CARLET (C. r. 51, 137) und von FUDAKOWSKY (B. 11, 1069) durch Oxydation von Dulcit mit Salpetersäure bezw. Kaliumpermanganat gewonnene inactive Zuckerart $C_6H_{12}O_6$ ist daher möglicher Weise ebenfalls i-Galaktose gewesen (neben einer isomeren Ketose ?).

Q. Die d-Talose.

Die d-Talose, $C_6H_{12}O_6$, die zur d-Galaktose im nämlichen Verhältnisse steht, wie die d-Mannose zum Traubenzucker, ist von FISCHER (B. 24, 3622) durch Reduction des Laktones der d-Talonsäure (s. unten) mit Natriumamalgam erhalten worden, und zwar bisher bloss in Gestalt eines farblosen, nach FISCHER und THIERFELDER (B. 27, 2031) völlig gährungsunfähigen Syrupes. Nach LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN (R. 16, 262; Z. 47, 1026) bildet sie sich auch, neben Galtose (s. diese), bei der Einwirkung verdünnter Alkalien, besonders aber bei jener des Bleioxydhydrates, auf Galaktose; lässt man einen Theil Galaktose in 20 procentiger wässeriger Lösung mit 10 Proc. Bleioxydhydrat eine Stunde stehen, fällt die Bleisalze mit Alkohol und sodann mit Weinsäure aus, und vergährt die restliche Galaktose, so verbleibt ein Syrup, der neben viel Galtose 8 bis 10 Proc. der Galaktose an d-Talose enthält. Diese kann direct oder nach Zerstörung der Galtose durch Kochen mit Säure nach SIEBEN-DAMMÜLLER (s. hierüber bei d-Fruktose), mittelst Naphtyl- oder Nitrophenyl-Hydrazin ausgefällt werden, was jedoch stets nur theilweise gelingt, da die Löslichkeit dieser Verbindungen eine erhebliche ist; ihre Zerlegung durch Benzaldehyd ergiebt die freie d-Talose, die aber auch auf diese Weise nur in Form eines

weissen Syrupes gewonnen wird. Verdünntes Alkali lagert sie theilweise wieder in d-Galaktose um.

Die d-Talonsäure, $C_6H_{12}O_7$, entsteht jedenfalls durch Oxydation der d-Talose, wurde aber bisher nur durch Anlagerung von Blausäure an d-Lyxose (neben einer überwiegenden Menge d-Galaktonsäure) gewonnen (FISCHER und RUFF, B. 33, 2142), oder durch Umlagerung aus der stereoisomeren d-Galaktonsäure, wobei als Nebenproduct etwas Oxymethyl-Brenzschleimsäure entsteht, $CH_2OH.C{=}CH.CH{=}C.COOH$ (die beiden C-Atome durch O verbunden) oder $C_6H_6O_4$, deren Abspaltung jener der Dehydroschleimsäure aus der Schleimsäure, der Brenzschleimsäure aus der Arabonsäure, und des Furoles aus den Aldopentosen analog ist (FISCHER, B. 27, 1527). Zur Darstellung der d-Talonsäure erhitzt man 250 g reinen 50procentigen d-Galaktonsäure-Syrup mit 125 g Pyridin und einem Liter Wasser in einem Kupfertopfe zwei Stunden auf 150°, kocht das Filtrat mit 125 g reinem Barythydrat bis zur Vertreibung des Pyridins, neutralisirt genau mit Schwefelsäure, kocht das mit Knochenkohle entfärbte Filtrat mit Cadmiumcarbonat und dann mit Cadmiumhydroxyd, concentrirt die filtrirte Lösung, und entfernt das beim Erkalten des Syrupes krystallisirende schwer lösliche d-galaktonsaure Cadmium; die Mutterlauge kocht man nochmals mit Cadmiumoxydhydrat, lässt 24 Stunden stehen, fällt aus dem mit Wasser verdünnten Filtrate das Cadmium mittelst Schwefelwasserstoff, vertreibt dessen Ueberschuss, kocht mit kohlensaurem Blei, und fällt heiss mit Bleiacetat. Das unlösliche basische Bleisalz der d-Talonsäure wird abfiltrirt, gewaschen, in warmem Wasser suspendirt, und durch Schwefelwasserstoff zersetzt; die verdünnte wässerige Lösung kocht man 15 Minuten mit Brucin in geringem Ueberschusse, concentrirt zum Syrupe, der in der Kälte bald erstarrt, reinigt die Krystalle des Brucinsalzes durch Verreiben mit absolutem Alkohol, krystallisirt aus heissem Methylalkohol um, zerlegt die wässerige Lösung des reinen Salzes mit Barythydrat, concentrirt die vom Brucin abfiltrirte Lösung, befreit die auskrystallisirende Baryumverbindung durch Auskochen mit absolutem Alkohol von Resten Brucin, zersetzt sie in wässeriger Lösung genau mit Schwefelsäure, und dampft das Filtrat ein.

Die freie d-Talonsäure, $C_6H_{12}O_7$, ist unbeständig, und man erhält daher ein Gemenge von freier Säure und Lakton, $C_6H_{10}O_6$, in Form eines stark linksdrehenden, in heissem Alkohol

leicht löslichen Syrupes; die Salze mit Ca, Ba, Sr, und Zn sind gummös und in Wasser sehr löslich; $(C_6H_{11}O_7)_2 . Cd + H_2O$ krystallisirt dagegen, wenn aus reiner Säure dargestellt, leicht, ist sehr löslich in kaltem Wasser, wird durch Alkohol als Syrup, der bald zu einem Haufwerke feiner Nadeln erstarrt, gefällt, und beginnt schon bei 130° sich unter Gelbfärbung zu zersetzen. Das Brucinsalz bildet glänzende, kugelige Aggregate feiner Krystalle, die sich in absolutem Alkohol kaum, in heissem Methylalkohol etwas lösen; das Hydrazid, $C_6H_{11}O_6 . N_2H_2 . C_6H_5$, scheidet sich bei $1^1/_2$ stündigem Kochen aus der stark concentrirten Flüssigkeit aus, bildet Nadeln vom Smp. 155°, und ist in Wasser leicht löslich, weshalb es sich nicht zur Isolirung der Talonsäure eignet.

Erhitzt man einen Theil syrupöse d-Talonsäure mit einem Theile Pyridin und fünf Theilen Wasser zwei Stunden auf 150°, so geht sie rasch zu etwa 50 Proc. wieder in d-Galaktonsäure über. Bei der Reduction mit Natriumamalgam giebt die d-Talonsäure, bezw. ihr Lakton, d-Talose und weiterhin d-Talit, bei der Oxydation eine weitere Isomere der Schleimsäure, die d-Taloschleimsäure.

Den d-Talit erhält man nach FISCHER (B. 27, 1527), indem man eine Lösung von d-Talonsäurelakton in 10 Theilen kaltem Wasser, erst in schwach saurer, zuletzt aber in schwach alkalischer Lösung mit 50 Theilen 2,5 procentigen Natriumamalgams reducirt, hierauf nach genauer Neutralisation mit Schwefelsäure bis zur beginnenden Krystallisation concentrirt, in 16 Theile heissen, absoluten Alkohols eingiesst, das zum Syrup verdunstete Filtrat mit wenig absolutem Alkohol auskocht, und das Filtrat abermals verdunstet. Man gewinnt so den d-Talit als farblosen, schwach süssen Syrup, der sich leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aether löst, und in zehnprocentiger wässeriger Lösung im 100 mm-Rohre etwa +0,23°, und in mit Borax gesättigter schwach alkalischer Lösung etwa —0,55° dreht. In halbprocentiger, mit Ammoniummolybdat nach GERNEZ versetzter Lösung beträgt die Rotation nach LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN (R. 18, 151) +60°, und auf Zusatz von 2 ccm n-Schwefelsäure zu 25 ccm dieser Lösung +6°. Schüttelt man einen Theil des erwähnten Syrupes mit je zwei Theilen Benzaldehyd und 50 procentiger Schwefelsäure, so scheidet sich nach einigen Stunden Tribenzal-d-Talit, $C_6H_8O_6(CH . C_6H_5)_3$, ab; dieser krystallisirt in feinen farblosen Nadeln, die bei 200° sintern und bei 216°

schmelzen, löst sich nicht in Wasser, kaum in Alkohol, etwas in Aceton, besser in Chloroform (10 ccm der bei 16° gesättigten drei letzterwähnten Lösungen enthalten 1, 30, und 442 mg), zeigt in $^1/_4$- bis $^1/_2$ procentiger Lösung in Chloroform $\alpha_D = -40°$, und zerfällt bei sechsstündigem Kochen mit 20 Theilen n-Schwefelsäure glatt in seine Componenten.

Um d-Taloschleimsäure darzustellen, dampft man reine d-Talonsäure mit fünf Theilen Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1,1 vorsichtig zum Syrup ein, verdünnt diesen mit Wasser, neutralisirt heiss mit Calciumcarbonat, entfärbt mit Knochenkohle, pulvert das beim Erkalten des Filtrates krystallisirende Calciumsalz, trägt es allmählich in eine heisse Lösung der äquivalenten Menge Oxalsäure ein, fällt einen geringen Ueberschuss letzterer mit Kalkmilch, concentrirt das Filtrat zum Syrup, nimmt diesen nach einigem Stehen in Aceton auf, verdampft dieses, löst die Säure in 30 Theilen Wasser, kocht wieder mit Calciumcarbonat, und zerlegt das nunmehr farblose krystallisirte Calciumsalz abermals wie beschrieben; aus dem eingedickten Filtrate schiessen binnen 12 Stunden farblose Krystalle an, die man durch Verreiben mit kaltem Aceton reinigt, und aus heisser concentrirter Acetonlösung umkrystallisirt.

Die reine d-Taloschleimsäure, $C_6H_{10}O_8$, bildet mikroskopische quadratische Blättchen vom Smp. 158°, löst sich leicht in kaltem Wasser und heissem, absolutem Alkohol, ist, wenn rein, in heissem Aceton wenig löslich und in Aether, Benzol, und Chloroform unlöslich, wirkt nicht reducirend, und zeigt Rechtsdrehung, für $p = 3{,}84$ $\alpha_D^{20} = +29{,}4°$; beim Kochen und Verdampfen der Lösung entsteht ein in Aceton lösliches, wie es scheint, linksdrehendes Lakton. Das saure Kaliumsalz bildet einen farblosen, in Wasser sehr löslichen Syrup; das Calciumsalz, $C_6H_8CaO_{10}$, wird bei 105° wasserfrei, ist in Wasser und heisser verdünnter Essigsäure etwas, in Alkohol gar nicht löslich, und zeigt, wenn man 0,8 g in 5 ccm verdünnter Salzsäure bei 20° C. rasch löst, im 100 mm-Rohre nach 15 Minuten $+3{,}25°$, nach 90 Minuten $+2{,}35°$ Drehung, wenn man aber 5 Minuten kocht und dann abkühlt, bloss $+1°$ Drehung, jedenfalls in Folge von Laktonbildung; das Baryum- und das Blei-Salz sind schwere weisse Massen, das Silbersalz ist ein gelblicher, leicht zersetzlicher Niederschlag. Ein nicht näher untersuchter Aethylester entsteht beim Eindampfen der absolut alkoholischen Lösung der Talonsäure; das Hydrazid scheidet sich schon nach kurzem Kochen im

Wasserbade aus, bildet farblose, glänzende, bei 185 bis 190° unter Zersetzung schmelzende Blättchen, und ist in heissem Wasser viel löslicher als das Doppelhydrazid der Schleimsäure.

Erhitzt man d-Taloschleimsäure mit einem Theile Chlor- oder Bromwasserstoffsäure einige Stunden auf 150°, so erhält man viel Dehydroschleimsäure; beim dreistündigen Erhitzen mit zwei Theilen Pyridin und zehn Theilen Wasser auf 140° wird viel gewöhnliche Schleimsäure gebildet.

d-Talose-Phenyl-Hydrazon ist nach FISCHER in Wasser leicht löslich; das Nitrophenyl- und Naphtyl-Hydrazon zeigen, wie bereits erwähnt, ebenfalls erhebliche Löslichkeit.

d-Talose-Phenyl-Osazon, $C_{18}H_{22}N_4O_4$, ist identisch mit dem Osazone der d-Galaktose, wie dies die Stereoisomerie der beiden Zuckerarten voraussehen lässt.

B. Die l-Talose.

Von dieser Zuckerart ist bisher nur ein Derivat, die von FISCHER und MORRELL (B. 27, 382) durch Oxydation der β-Rhamnohexonsäure gewonnene l-Taloschleimsäure bekannt.

Zur Darstellung dieser Säure erwärmt man einen Theil des die β-Rhamnohexonsäure und ihr Lakton enthaltenden Syrupes mit zwei Theilen Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1,2 auf 45 bis 50°, kühlt nach Eintritt der heftigen Reaction ab, lässt 28 Stunden bei 50° stehen, verdünnt mit einem Volum Wasser, concentrirt im Vacuum bei 40 bis 50°, löst den Syrup wiederholt in Wasser und dampft ihn im Vacuum ein (um alle Salpetersäure zu entfernen), kocht schliesslich seine Lösung in 500 ccm Wasser 15 Minuten mit überschüssigem Calciumcarbonat, und lässt die mit Knochenkohle entfärbte, im Vacuum auf 250 ccm eingeengte Flüssigkeit 12 Stunden stehen. Das krystallisirte Rohsalz, von dem die mittelst Alkoholfällung gereinigte Mutterlauge noch mehr ergiebt, wird ebenso gereinigt, wie dies für das Calciumsalz der d-Taloschleimsäure angegeben wurde. Man zerlegt es mittelst Oxalsäure, verdampft das Filtrat zum Syrupe, laugt diesen mit kaltem Aether aus, kocht ihn mit viel heissem Aether auf, und concentrirt, worauf die freie Säure krystallisirt; die Ausbeute ist aber gering, und die Darstellung sehr langwierig, weil zugleich eine syrupöse Laktonsäure entsteht, die sich in Aether leicht löst, und beim Concentriren theilweise wieder in die krystallisirte freie Säure übergeht.

Die l-Taloschleimsäure gleicht der d-Taloschleimsäure in jeder Hinsicht, zeigt aber Linksdrehung, etwa $\alpha_D^{20} = -33,9^0$; 0,5976 g des Calciumsalzes, gelöst in 3,8 ccm Salzsäure (aus einem Theile Säure vom specifischen Gewichte 1,19 und fünf Theilen Wasser bereitet), zeigt, sogleich nach dem Lösen im 100 mm-Rohre polarisirt, $-4,35^0$, nach $1^1/_2$ Stunden $-2,43^0$, 5 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt $-0,2^0$, und dann 30 Minuten stehen gelassen wieder $-1,0^0$.

Beim Erhitzen mit Pyridin wird aus der l-Taloschleimsäure, ebenso wie aus der stereoisomeren d-Säure, viel gewöhnliche Schleimsäure gebildet.

Das Phenyl-Hydrazid krystallisirt aus heissem Wasser, worin es leicht löslich ist, in glänzenden gelben Blättchen, die rasch erhitzt bei 185° unter Zersetzung schmelzen, und ist dem Hydrazide der d-Säure sehr ähnlich.

8. Die i-Talose.

Von dieser Zuckerart ist bisher ebenfalls nur ein Derivat bekannt, der i-Talit, den FISCHER aus Dulcit gewann (B. 27, 1528).

Zur Darstellung des i-Talits oxydirt man eine Lösung von 5 g Dulcit in 100 ccm Eiswasser mit 20 g frisch gefälltem Bleisuperoxyd und einer Mischung von 9 ccm rauchender Salzsäure und 9 ccm Wasser, die man binnen 30 bis 40 Minuten in mehreren Portionen zusetzt, worauf man kräftig durchschüttelt, und längere Zeit bei 10 bis 20° C. stehen lässt. Die reducirende Lösung (die primär eine Ketose enthält ?) befreit man von Resten Blei mittelst Schwefelsäure, neutralisirt sie fast völlig mit Natron, und reducirt in bekannter Weise mittelst Natriumamalgam. Den zunächst reichlich krystallisirenden Dulcit zieht man mit heissem, absolutem Alkohol aus, und verdunstet diesen; es verbleibt dann der i-Talit als farbloser oder gelblicher, nicht reducirender Syrup, der sich wenig in Aether, leicht in Wasser, Alkohol und heissem Essigester löst, und (wenn vorher mittelst der Benzalverbindung gereinigt) aus letzterem allmählich in feinen concentrischen Nadeln vom Smp. 66 bis 67° krystallisirt. Die Tribenzalverbindung, $C_6H_8O_6(CH.C_6H_5)_3$, bildet feine farblose Nadeln vom Smp. 206°, ist in heissem Alkohol wenig, in Wasser und Aether fast gar nicht löslich, zerfällt beim Kochen mit 50 Theilen fünfprocentiger

Schwefelsäure und 5 Theilen Alkohol leicht und vollständig in ihre Componenten, und dient daher mit Vortheil zur Abscheidung und Reindarstellung des krystallisirten i-Talits.

T. Die d-Allose.

Auch von dieser Zuckerart kennt man bisher nur ein Derivat, die d-Alloschleimsäure, $C_6H_{10}O_8$; FISCHER (B. 24, 2136) gewann diese durch Umlagerung von Schleimsäure mittelst Pyridin, und gab für ihre Configuration folgendes Bild an (B. 24, 2683):

```
     COOH
      |
  H—C—OH
      |
  H—C—OH
      |
  H—C—OH
      |
  H—C—OH
      |
     COOH.
```

Zu ihrer Darstellung löst man 100 g Schleimsäure in einem Liter Wasser, erhitzt mit 200 g Pyridin drei Stunden im PAPINschen Topfe auf 140°, setzt dem mit Knochenkohle entfärbten Filtrate 220 g krystallisirtes Barythydrat zu, kocht das Pyridin weg, fällt heiss genau mit Schwefelsäure, dampft das abermals entfärbte Filtrat auf 300 ccm ein, filtrirt nach dem Erkalten Reste Schleimsäure ab, erwärmt die auf einen Liter verdünnte Flüssigkeit mit 140 g Bleiacetat zwei Stunden im Wasserbade, filtrirt nach dem Erkalten die Bleisalze ab, suspendirt sie in warmem Wasser, und zerlegt mit Schwefelwasserstoff. Das Filtrat dickt man bis zur Abscheidung einer Krystallhaut ein, lässt drei bis vier Stunden stehen, filtrirt die ausgefallenen Krystalle ab, kocht sie rasch mit zehn Theilen Wasser aus, wobei die letzten Reste Schleimsäure zurückbleiben, und wiederholt dies einige Male; die letzte Lösung liefert dann beim Erkalten die reine neue Säure in etwa 14 Proc. Ausbeute.

Die Alloschleimsäure, $C_6H_{10}O_8$, bildet weisse Krystalle, die bei 166 bis 171° unter starker Gasentwickelung schmelzen, löst sich in 10 bis 12 Theilen siedenden Wassers, und scheidet sich daraus allmählich in Knollen feiner Nadeln wieder ab, ist in Alkohol wenig löslich, zeigt kein Drehungsvermögen, giebt mit

Wasser und Pyridin erhitzt wieder Schleimsäure zurück (etwa 10 Proc.), und liefert beim Kochen und Abdampfen ihrer wässerigen Lösung ein Lakton; die Verbrennungswärme ist bei constantem Volum 2358,8 cal. für 1 g, 495,3 Cal. für 1 g-Mol., bei constantem Drucke 495,3 Cal. für 1 g-Mol., die Bildungswärme 414,5 Cal. (FOGH, C. r. 114, 920). Die Salze mit K, Na, NH_4 und Mg zeigen sich weit löslicher als die der Schleimsäure, die neutralen Salze mit Ca, Ba, Cd, z. B. $C_6H_8CaO_8 + 1^1/_2 H_2O$ (bei 130° $C_6H_8CaO_8 + H_2O$), sind krystallinisch und in Wasser unlöslich. Das Monophenyl-Hydrazid scheidet sich beim Stehen einer erkalteten Lösung von einem Theile Alloschleimsäure in 12 Theilen Wassers mit Phenylhydrazin aus, und bildet Krystalle, die sich in Wasser leicht lösen; kocht man obige Lösung eine Stunde im Wasserbade, so fällt das Doppelhydrazid $C_6H_8O_6(N_2H_2 . C_6H_5)_2$ aus; es krystallisirt in feinen, in heissem Wasser und Alkohol schwer löslichen Blättchen, die, rasch erhitzt, bei 213° unter Zersetzung schmelzen. Erhitzt man Alloschleimsäure mit starker Chlor- oder Bromwasserstoffsäure, so entstehen Dehydroschleimsäure und verwandte Zersetzungsproducte.

Durch Behandlung von Schleimsäure mit 10 Proc. Alkali findet keine nachweisbare Umlagerung in Alloschleimsäure statt (HOLLEMAN, R. 17, 323).

U. Anhang zu den Aldosen: Die Chitose.

1. Vorkommen und Darstellung.

Vorkommen. Die Entstehung der jetzt Chitose genannten Zuckerart beobachteten zuerst BERTHELOT (C. r. 47, 227) und STAEDELER (A. 111, 21) bei der Einwirkung von Mineralsäuren auf die sog. Chitine, die den wesentlichen Bestandtheil der Panzer und Flügeldecken von Insecten, Skorpionen, Crustaceen und Spinnen, der Auskleidung der offenen Körperhöhlen, sowie der Körperanhänge zahlreicher Arthropoden bilden, und auch in der Haut der Seidenraupen und in den Knorpeln der Sepien vorkommen (PÉLIGOT, C. r. 1034; SCHMIDT, A. 54, 298; SCHLOSSBERGER, A. 98, 105; STAEDELER, a. a. O.; KRUKENBERG, B. 18, 992; HALLIBURTON, N. 51, 42). Die Einheitlichkeit der Chitine verschiedener Herkunft, ja selbst der den Organen einzelner Individuen angehörenden, ist noch strittig, und wird von einigen Forschern, z. B. von KRAWKOW (Biol. 29, 177), bezweifelt, von

anderen aber, z. B. von ZANDER (Pf. 66, 545), vertheidigt. Ungewiss wie die Einheitlichkeit ist auch die Zusammensetzung des Chitins, sowie die Art seines Zerfalles; nach BERTHELOT und STAEDELER (a. a. O.) geht es beim längeren Erhitzen mit concentrirter Salzsäure, unter Abspaltung von Ammoniak, in einen Zucker $C_6H_{12}O_6$, die Chitose, über, während bei nicht mehr als einstündiger Einwirkung der Säure als primäres Product d-Glykosamin entsteht, das erst weiterhin in Ammoniak und Chitose zerfällt (LEDDERHOSE, H. 2, 213; 4, 139). Möglicherweise werden indessen nach SUNDWIK (H. 5, 384) Chitose und Glykosamin auch gleichzeitig abgespalten, für welchen Vorgang dieser Forscher als einfachste Gleichung

$$C_{30}H_{50}N_4O_{19} + 7\,H_2O = 4\,C_6H_{11}(NH_2)O_5 + C_6H_{12}O_6$$

aufstellt; den Säuren analog sollen auch Kaliumpermanganat und Natriumhypochlorit einwirken (KRUKENBERG, B. 19, R. 880; Biol. 4, 480; Chz. 10, R. 185).

ARAKI schreibt dem Chitin aus Hummernschalen die Formel $C_{18}H_{30}N_2O_{12}$ zu (H. 20, 498), und fand, dass es beim Erhitzen mit zehn Theilen Kali und etwas Wasser im Oelbade gemäss der Gleichung

$$C_{18}H_{30}N_2O_{12} + 2\,H_2O = 2\,C_2H_4O_2 + C_{14}H_{26}N_2O_{10}$$

in Essigsäure und Chitosan zerfalle; das Stattfinden dieser Reaction hatte zuerst HOPPE-SEYLER beobachtet (B. 27, 3329; 28, 82). Das Chitosan ist eine gelbliche amorphe Substanz basischen Charakters, löst sich in Essigsäure und verdünnten Mineralsäuren, nicht aber in Wasser und Alkali, zeigt für $c = 1{,}34$ $\alpha_D^{15} = -17{,}8^0$, giebt mit sehr verdünnter Jodlösung eine stark violette und beim Waschen mit Wasser beständige Färbung, liefert ein Triacetat, ein Tripropionat, und ein in quadratischen Tafeln krystallisirendes, in Wasser leicht lösliches, in starker Salzsäure unlösliches Chlorhydrat, und zerfällt beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 110° zunächst rasch in Essigsäure und Glykosamin: $C_{14}H_{26}N_2O_{10} + 2\,H_2O = C_2H_4O_2 + 2\,C_6H_{13}NO_5$, und weiterhin langsamer in Essigsäure, Ammoniak und Chitose. Wie schon HOPPE-SEYLER angab, lässt sich Chitin in Chitosan und dessen Triacetat (oder Tripropionat), und dieses durch die Kalischmelze wieder in Chitosan überführen, ohne dass die äussere Form der Substanz merklich verändert erschiene.

Nach FRÄNKEL und KELLY (M. 23, 123) können jedoch dem Chitin und Chitosan keinesfalls Formeln von der Einfachheit der vorgenannten zukommen, vielmehr stellen diese Körper hoch-

moleculare, der Stärke und dem Glykogen (deren Jodreaction sie theilen) analoge Polysaccharide dar, die stickstoffhaltig und am Stickstoffe acetylirt sind, und daher leicht Essigsäure abspalten. Unter dem Einflusse concentrirter Schwefelsäure (70 bis 72 Proc., bei gewöhnlicher Temperatur zwei bis drei Tage einwirkend) erleidet demgemäss das Chitin eine sehr complicirte Zersetzung, bei der, neben anderen Producten, Glykosamin-Monacetat auftritt (s. dieses), sowie eine Substanz von der Zusammensetzung eines Monoacetyl-Dichitosamines, $C_{14}H_{26}O_{10}N_2$; diese ist isomer, aber nicht identisch mit ARAKI's Chitosan, und bildet eine weisse, amorphe Masse, die sich leicht in Wasser und Alkali, nicht aber in Alkohol, Methylalkohol und Aether löst, und Rechtsdrehung zeigt; sie färbt sich nicht mit Jod, wirkt nicht reducirend, und wird durch Bleizucker und Bleiessig nicht gefällt.

Ausdrücklich muss hervorgehoben werden, dass das ursprüngliche Vorhandensein von Chitose in den genannten Substanzen zwar möglich oder wahrscheinlich, aber noch in keinem Falle einwandsfrei bewiesen ist; denn wie FISCHER und LEUCHS (B. 35, 3837) zeigten, kann Chitose aus d-Glykosamin nur vermöge einer tiefergehenden und bisher nicht endgültig klargelegten Umlagerung hervorgehen, und das Stattfinden einer solchen bleibt stets in Betracht zu ziehen, sobald als primäres Product einer Zersetzung d-Glykosamin auftritt, Chitose aber erst als secundäres. Dies gilt ebensowohl für den Abbau der Chitine und Chitosane, wie für den schon bei Besprechung des d-Glykosamins erörterten der Eiweissstoffe und Mucine, des Albumins u. s. f., wie endlich auch für den analoger Producte pflanzlichen Ursprungs.

Im Pflanzenreiche ist nämlich das Chitin ebenfalls weit verbreitet. Wie schon STAEDELER (a. a. O.), und später WINTERSTEIN (H. 19, 521 und 21, 134; B. 27, 3113; 28, 167 und 1374) und GILSON (Chz. 18, 1998; B. 28, 821) zeigten, enthalten die Häute der verschiedensten Pilze, neben echten Cellulosen und Hemicellulosen, ein Chitin, und liefern, nach HOFFMEISTER vorgereinigt, neben Essigsäure bedeutende Mengen salzsaures Glykosamin, wenn man sie mit so viel kalter Salzsäure von 40 Proc. digerirt, dass beinahe Lösung eintritt, hierauf im Wasserbade 20 bis 30 Minuten erwärmt, bis beim Verdünnen mit Wasser keine Fällung mehr erfolgt, die stark verdünnte Flüssigkeit dialysirt, und das Diffusat bei gelinder Wärme bis zu beginnender Krystallisation verdunstet; hohe Ausbeute ergiebt bei gleicher Be-

handlung auch der Rückstand, der beim Auskochen der entfetteten Pilze mit verdünnter Schwefelsäure und Natronlauge verbleibt.

Zu den genannten Pilzen gehören nach WINTERSTEIN und GILSON Agaricus campestris, Boletus edulis, Botrytis cinerea, Morchella esculenta, Pachyma Cocos, Polyporus betulinus, officinalis und squamosus; nach GILSON und nach TANRET (Bl. III, 17, 921) Aspergillus niger, viele Arten Bovista und Cantharellus, und Claviceps purpurea; nach WISSELINGH (Chz. 22, R. 128) über hundert von ihm untersuchte höhere und niedere Pilze aus fast allen Classen, mit Ausnahme der Hefenpilze. Die Mengen der vorhandenen Chitine sind oft bedeutend, scheinen aber auch bei den nämlichen Pilzarten beträchtlichen Schwankungen zu unterliegen; aus Aspergillus niger erhielt TANRET 15 Proc. der Trockensubstanz an Glykosamin-Chlorhydrat, IWANOFF aber 20 bis 40 Proc. (Chz. 26, R. 44), aus Agaricus edulis und Boletus campestris GILSON 20 Proc., IWANOFF 30 bis 40 Proc., aus Claviceps purpurea GILSON und ESCOMBE 0 bis 10 Proc. (Chz. 20, R. 229; H. 22, 288), IWANOFF 20 bis 40 Proc. Diese Differenzen sind theils auf Schwierigkeiten der Untersuchung zurückzuführen, theils auf gleichzeitige theilweise Hydrolyse von Cellulosen oder Hemicellulosen; in manchen Pilzen, z. B. den vier letztgenannten, ist das Chitin nach TANRET auch in Verbindung mit sog. Fungose enthalten, einer Substanz $(C_6H_{10}O_5)_6$ (?) von saurer Natur, die sich nicht in Ammoniak, wohl aber in wenig Alkali löst, und in dieser Lösung $\alpha_D = +25^0$ zeigt, von mehr Alkali aber unter Verschwinden der Rotation zersetzt wird.

Aus Agaricus campestris und einigen verwandten Arten vermochten GILSON (C. r. 120, 1000) und WINTERSTEIN (H. 21, 134) durch Behandlung mit Natron, verdünnter Schwefelsäure, Alkohol, und Aether, das Chitin in Substanz abzuscheiden, und gewannen es als weisse, beim Trocknen hornartig erhärtende, amorphe Masse von der annähernden Zusammensetzung $C_{18}H_{30}N_2O_{12}$. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure zerfällt es unter Abscheidung von Essigsäure und Glykosamin, beim Schmelzen mit Kali bei 180^0 liefert es Essigsäure und „Mycosin“, das mit dem Chitosan identisch befunden wurde (GILSON, B. 28, 821); die Chitine mancher Pilze gehen nach WISSELINGH schon bei 160^0 rasch in Chitosan über, die einiger Arten sogar schon langsam mit Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur. Für das Mycosin oder Chitosan fand GILSON die Formel $C_{14}H_{28}O_{10}N_2$, die zwei Atome

Wasserstoff mehr enthält als jene ARAKI's, doch hält er auch die Formel $C_{14}H_{30}O_{10}N_2$ nicht für ausgeschlossen, die auf ein Methyl-Glykosamin $C_6H_{12}(CH_3)O_5N$ hindeuten könnte; die Substanz giebt eine mikrokrystallinische Verbindung $C_{14}H_{28}O_{10}N_2 + 2HCl$, löst sich in 2,5 procentiger Essigsäure und Salzsäure, nicht aber in Schwefelsäure, und färbt sich mit Jod-Jodkalium und verdünnter Schwefelsäure bezw. Chlorzinkjodid und Chlorzinklösung rothviolett bezw. blauviolett (WISSELINGH, a. a. O.). — Zu bemerken ist, dass durch schmelzendes Kali bei 180° nicht ausschliesslich das Chitin der pflanzlichen Häute angegriffen wird, sondern theilweise auch die Cellulose (TOLLENS und SURINGAR, Z. ang. 1897, 745).

Chitin enthalten, ausser den Membranen der Pilze, auch die verschiedener Flechten, z. B. Peltigera canina, Lobaria pulmonaria und Cetraria islandica (HOPPE-SEYLER, a. a. O.; TANRET, a. a. O.); aus letzterer, sowie aus Evernia prunastri vermochte jedoch ESCOMBE kein Glykosamin zu gewinnen (H. 22, 288). Ferner findet sich Chitin in den Häuten der verschiedensten Bacterien (KRAWKOW, Chz. 23, R. 365; 25, R. 344), von Tuberkelbacillen (RUPPEL, H. 26, 218), von Bact. xylinum und Bact. fluorescens (EMMERLING, B. 32, 542; 35, 702), von Bact. megatherium, Bac. anthracis, Staphylococcus pyogenes aureus (IWANOFF, a. a. O.), u. s. f.; aus der Trockensubstanz der Häute von Bact. xylinum erhielt EMMERLING 0,2 Proc. Glykosamin-Chlorhydrat, aus jener der drei letztgenannten Mikroben IWANOFF aber 80 bis 90 Proc.

Darstellung. Zur Darstellung der Chitose erwärmten LEDDERHOSE (a. a. O.), TIEMANN (B. 17, 241), und KUENY (H. 14, 330) Glykosamin mit Kalium-, Natrium-, Baryum- oder Silber-Nitrit; sie gewannen hierbei, nach FISCHER und LEUCHS (B. 35, 3787) offenbar in Folge einer secundären Reaction, einen farblosen, rechtsdrehenden, nicht gährungsfähigen Syrup, der in absolutem Alkohol leicht löslich war, durch Aether in weissen, amorphen Flocken gefällt wurde, und amorphe, leicht verseifbare Benzoate ergab; ob und wie viel Chitose dieser Syrup wirklich enthielt, bleibt zweifelhaft, um so mehr, als auf die Möglichkeit weiterer Umlagerungen Rücksicht zu nehmen ist. Durch Lösen von salzsaurem Glykosamin (50 g) in Wasser (250 g), Zugabe frisch gefällten Silbernitrites in schwachem Ueberschusse und unter stetem Kühlen und Schütteln, vorsichtiges Entsilbern des Filtrates mit Salzsäure, mehrstündiges Stehenlassen bis zum Aufhören der Gasentwickelung, und allmähliches Erwärmen im Wasserbade, vermochten FISCHER und TIEMANN (B. 27, 138) ebenfalls nur einen

Syrup zu gewinnen, aus dem reine Chitose nicht abgeschieden werden konnte; beim anhaltenden Kochen des Chitosesyrupes mit Phenylhydrazin wurde eine geringe Menge d-Glykosazon erhalten, vielleicht erst in Folge einer stereochemischen Umlagerung.

Durch Erwärmen der Chitose Hydrazone (s. unten) in schwach salzsaurer Lösung mit Silbernitrit vermochte NEUBERG ebenfalls keine fassbaren Producte abzuscheiden (B. 35, 4009).

Die übliche Formel $C_6H_{12}O_6$ für Chitose konnte unter diesen Umständen bisher nicht direct festgestellt, sondern nur aus der Zusammensetzung ihrer Verbindungen und Derivate erschlossen werden, die aber in der Mehrzahl der Fälle noch selbst zu erheblichen Zweifeln Anlass giebt (s. unten), und endgültiger Ermittelung bedarf. NEUBERG (B. 35, 4009) stellte einige Verbindungen dar, die auf die Formel $C_6H_{12}O_6$ hinweisen, und vermuthet einen nahen Zusammenhang der Chitose mit der d-Ribose (s. unten), dagegen glauben FISCHER und ANDREAE (B. 36, 2587), Chitose könne sehr wohl unter gleichzeitiger Abspaltung der Amidgruppe und Anhydridbildung aus dem d-Glykosamin hervorgehen,

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ (CHOH)_2 \\ | \\ CH(NH_2) \\ | \\ CHO \end{array} + HNO_2 = N_2 + 2H_2O + \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH \\ \diagup | \\ O\;(CHOH)_2, \\ \diagdown | \\ CH \\ | \\ CHO \end{array}$$

demnach die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ haben, und als Derivat eines hydrirten Furanes anzusehen sein, demnach als

$$\begin{array}{ccc} & HO.CH- & -CH.OH \\ & | & | \\ HOH_2C.CH & & CH.CHO \\ & \diagdown\; O \;\diagup & \end{array}$$

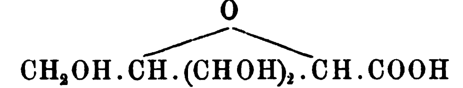
2. Derivate.

Eine anscheinend der Chitose entsprechende Aldonsäure, die Chitonsäure, $C_6H_{12}O_7$, gewannen FISCHER und TIEMANN (a. a. O.), indem sie der, nach ihrer angeführten Vorschrift dargestellten,

auf 400 ccm verdünnten Chitoselösung unter Umschütteln 110 g Brom zusetzten, nach 24- bis 36 stündigem Stehen bis zum Entweichen des überschüssigen Broms erhitzten, die Bromwasserstoffsäure mit 100 g feingeriebenen, in Wasser angeschlämmten Bleiweisses, den Rest Brom mit Silberoxyd, und Spuren Silber und Blei mit Schwefelwasserstoff fällten, nach dem Wegkochen des letzteren die Reste Schwefelsäure genau mit Barytwasser abschieden, hierauf 30 Minuten mit überschüssigem Calciumcarbonat kochten, das Filtrat stark eindickten, und die gebildeten Krystalle des Calciumsalzes nach einigen Stunden auf der Pumpe absaugten, und mit wenig Wasser auswuschen. Durch Concentration der sorgfältig mit Oxalsäure zerlegten wässerigen Lösung des Calciumsalzes glaubten FISCHER und TIEMANN ein Gemisch freier Chitonsäure und ihres Laktones erhalten zu haben; der Syrup war in Wasser und Alkohol leicht löslich, zeigte Rechtsdrehung (für $c = 8{,}83$ $\alpha_D^{20} = +44{,}5^0$), wurde von Natriumamalgam nicht zu Chitose reducirt, und gab bei der Oxydation mit Salpetersäure Oxalsäure und Isozuckersäure (keine Norisozuckersäure, s. unten). Das Calciumsalz der Chitonsäure, $(C_6H_{11}O_7)_2 . Ca$, krystallisirte in vierseitigen Plättchen, löste sich wenig in kaltem Wasser (bei 20⁰ in 12 Theilen), leicht in heissem Wasser, und zeigte für $c = 8{,}96$ die Drehung $\alpha_D^{19} = +32{,}8^0$; das Strontiumsalz krystallisirte ebenfalls, und erwies sich in Wasser sehr löslich, das Baryum- und das Cadmium-Salz waren gummös und lösten sich leicht in Wasser, ebenso das Bleisalz, so dass Bleiessig keine Fällung verursachte. Mit Phenylhydrazin entstand eine wegen ihrer grossen Löslichkeit bisher nicht isolirte Verbindung.

Durch Oxydation von Chitose in Borax-haltiger Lösung mit Jod sollte nach ROMYN ebenfalls Chitonsäure gebildet werden (F. 36, 350; Chz. 21, 378 und R. 156).

Nach neueren Untersuchungen von FISCHER und ANDREAE (B. 36, 2587) verliert jedoch das erwähnte Calciumsalz, das bei 140⁰ an der Luft getrocknet der Formel $(C_6H_{11}O_7)_2 . Ca$ entspricht, beim zehnstündigen Trocknen bei 140⁰ über Phosphorsäureanhydrid bei 10 mm Druck, zwei Molecüle Wasser, ohne im Uebrigen eine wahrnehmbare Zersetzung zu erleiden. Es ist hiernach wahrscheinlich, dass seine Zusammensetzung nicht $(C_6H_{11}O_7)_2 . Ca$, sondern $(C_6H_9O_6)_2 . Ca + 2 H_2O$ ist, demnach jene der Chitonsäure nicht $C_6H_{12}O_7$, sondern $C_6H_{10}O_6$; Chitonsäure wäre also das Anhydrid einer Hexonsäure, an dessen Bildung jedoch die Carboxylgruppen nicht betheiligt sind, so dass sich die Formel



$$CH_2OH.CH.(CHOH)_2.CH.COOH$$

ergiebt, die auf ein Hydrofuran-Derivat

$$\begin{array}{ccc} HO.CH- & & -CHOH \\ | & & | \\ HOH_2C.CH & & CH.COOH \\ & \diagdown O \diagup & \end{array}$$

hinweist. In der That entsteht beim Kochen des Calciumsalzes mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat das Acetat der Oxymethyl-Brenzschleimsäure

$$\begin{array}{ccc} & HC-CH & \\ & \| \quad \| & \\ HOH_2C-C & & C.COOH \\ & \diagdown O \diagup & \end{array}$$

von HILL und JENNINGS (Am. 15, 181), die FISCHER auch beim Kochen von Galaktonsäure mit Pyridin erhielt (B. 27, 1526).

Durch Oxydation der Chitose und der Chitonsäure, aber auch des Glykosamins u. s. f., mit Salpetersäure, gelangt man zu der zuerst von TIEMANN (B. 17, 246), sowie TIEMANN und HAARMANN (B. 19, 1257) beschriebenen sog. Isozuckersäure. Zu ihrer Darstellung löst man nach TIEMANN (B. 27, 118) am besten 30 g reines (gypsfreies) Chitosamin-Chlorhydrat in 82 ccm Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1,2, doch kann man auch direct die an Chitin sehr reichen Hummernschalen anwenden, die man vorher bei gewöhnlicher Temperatur mit Salzsäure digerirt, mit Wasser auswäscht, trocknet, und fein zerreibt. Die mit etwas Salzsäure versetzte Lösung erwärmt man auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Entwickelung rother Dämpfe, lässt die stürmische Reaction vorübergehen, setzt noch 40 ccm Salpetersäure zu, concentrirt zum Syrup, löst diesen in 500 ccm Wasser, sättigt bei Zimmertemperatur mit Kalkhydrat, fällt dessen Ueberschuss aus dem siedenden Filtrate durch Kohlensäure, entfärbt die heisse Lösung mit Thierkohle, und dampft sie ein; hierbei krystallisirt ein weisses, nicht einheitliches Calciumsalz, das anfangs zur Bildung stark übersättigter Lösungen neigt, einmal abgeschieden aber sehr wenig löslich ist. Man löst es in Wasser, kocht 15 Minuten mit einer nicht ganz äquivalenten Menge Oxalsäure, dampft das Filtrat zum Syrupe ein, löst diesen in Wasser, ver-

setzt mit 4 Vol. Alkohol und einigen Tropfen Oxalsäurelösung, erwärmt auf dem Wasserbade auf 60 bis 70°, bis sich das Calciumoxalat abgesetzt hat, verdünnt dann mit Wasser, verjagt den Alkohol, concentrirt, stellt den Syrup über Schwefelsäure, und wiederholt diese Behandlung erforderlichen Falles, bis die Substanz völlig kalkfrei ist. Die Krystallisation erfolgt sehr langsam, und der den Krystallen anhaftende saure Syrup erstarrt nur allmählich zur festen Säure; beim Umkrystallisiren dieser letzteren verläuft aber die Krystallisation leicht und rasch, ausser wenn man die Lösung längere Zeit mit Wasser kocht, in welchem Falle sogleich wieder die ursprüngliche Verzögerung eintritt.

Die Ursache dieser auffälligen Erscheinung ist nach TIEMANN darin zu suchen, dass die früher als Isozuckersäure, $C_6H_{10}O_8$, angesehene Substanz in Wirklichkeit keine Tetraoxyadipinsäure ist, sondern die Formel und Moleculargrösse $C_6H_8O_7$ und die Constitution

```
       HO.HC——CH.OH
            |    |
   HOOC.HC    CH.COOH
            \  /
             O
```

besitzt, also das innere Anhydrid (kein Lakton) einer als „Norisozuckersäure“ zu bezeichnenden Säure, $C_6H_{10}O_8$, darstellt, und demnach als ein Zwischenglied der Umwandlung letzterer in Dehydroschleimsäure, und als eine der stereochemisch möglichen Dihydroxy-Tetrahydro-Furan-α-α'-Dicarbonsäuren zu betrachten ist. Die Lösungen und Syrupe der Isozuckersäure $C_6H_8O_7$ enthalten nun in vielen Fällen schon die um 1 Mol. Wasser reichere Norisozuckersäure $C_6H_{10}O_8$, und zwar bildet sich zwischen beiden Substanzen ein Gleichgewichtszustand aus; es erklären sich hieraus die Vorgänge bei der Krystallisation, das optische Verhalten (Isozuckersäure zeigt für $c = 4{,}7$ $\alpha_D = +42^\circ 39'$, und nach zehn Minuten langem Kochen $+48^\circ 56'$; Norisozuckersäure zeigt für $c = 5$ $\alpha_D = +41^\circ 13'$, nach 15 bezw. 60 Minuten langem Kochen $+51^\circ 44'$ bezw. $+52^\circ 44'$), sowie endlich die leichten Uebergänge der Salze der beiden Säuren in einander, und deren Eigenschaften, die vielfach jenen einer Mischung von Salzen beider Säuren entsprechen. Wie es scheint, gehören alle Krystallwasser enthaltenden Salze und Verbindungen der Norisozuckersäure an, die Krystallwasser-freien jedoch der Isozuckersäure.

FISCHER und ANDREAE (B. 36, 2587) billigen zwar durchaus

TIEMANN's Auffassung der Isozuckersäure als Hydrofuran-Derivat, die u. a. auch die Oxydation von Chitose und Chitonsäure zu Isozuckersäure leicht verständlich macht, halten hingegen die Aufspaltung der letzteren zu Norisozuckersäure, sowie überhaupt die Existenz dieser Säure, für höchst unwahrscheinlich. Da indessen die Berichtigung der TIEMANN'schen Angaben durch neue Untersuchungen noch dahinsteht, so müssen seine Beschreibungen im Nachstehenden zunächst unverändert wiedergegeben werden.

Die Isozuckersäure selbst bildet nach TIEMANN in reinem Zustande weisse, rhombische, nicht hygroskopische Nadeln vom Smp. 185°, löst sich leicht in Wasser und Weingeist, nicht in absolutem Alkohol und Aether, hat die Formel $C_6H_8O_7$, zeigt die bereits weiter oben angegebene Rechtsdrehung, und kann nach FISCHER (B. 23, 931), ihrer Anhydrid-Natur gemäss, weder mittelst Natriumamalgam reducirt, noch durch Erhitzen mit Chinolin oder Pyridin umgelagert werden; durch kochenden Jodwasserstoff wird sie jedoch in Adipinsäure verwandelt. In kleiner Menge bei über 185° im Kohlensäurestrome destillirt, zerfällt sie in Kohlensäure, Wasser und Brenzschleimsäure (Furan-α-Carbonsäure), $C_5H_4O_3$; bei der Destillation im Salzsäurestrome, oder beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure, entsteht Wasser und Dehydroschleimsäure (Furan-$\alpha\alpha$-Dicarbonsäure), $C_6H_4O_5$; mit Fünffach-Chlorphosphor erhält man das Hydrochlorid der Furandicarbonsäure, $C_6H_5ClO_5$, das sich beim Erhitzen in Salzsäure und Dehydroschleimsäure zersetzt; bei sechsstündigem Erhitzen mit zwei Theilen Schwefelbaryum auf 210° bildet sich etwa $^1/_5$ Thiophen-α-Carbonsäure, $C_4H_3S.COOH$, neben $^4/_5$ Brenzschleimsäure, und secundär auch etwas Thiophen.

Die Salze und Verbindungen der Isozuckersäure wurden zuerst von TIEMANN und HAARMANN (a. a. O.), später von TIEMANN (B. 27, 118) näher untersucht. Die sauren und neutralen norisozuckersauren Kalium- und Ammonium-Salze, $C_6H_9KO_8 + {}^1/_2H_2O$ und $C_6H_9(NH_4)O_8 + {}^1/_2H_2O$, bezw. $C_6H_8K_2O_8 + H_2O$ und $C_6H_8(NH_4)_2O_8 + K_2O$, bilden weisse eisartige, in Wasser leicht lösliche Prismen, bezw. weisse, zerfliessliche Massen, und gehen bei 100° unter Wasserabspaltung in die entsprechenden isozuckersauren Salze $C_6H_7KO_7$ und $C_6H_7(NH_4)O_7$, bezw. $C_6H_6K_2O_7$ und $C_6H_6(NH_4)_2O_7$, über. Die Salze $C_6H_8CaO_8 + H_2O$, $C_6H_8SrO_8 + H_2O$, und $C_6H_8BaO_8 + H_2O$ der Norisozuckersäure krystallisiren in weissen, in Wasser wenig, in Alkohol gar nicht löslichen rhomboëdrischen Nadeln, und ergeben bei 130 bis 150°, bezw.

110° und 120 bis 130°, die isozuckersauren Salze $C_6H_6CaO_7$, $C_6H_6SrO_7$, und $C_6H_6BaO_7$. Norisozuckersaures Magnesium,

$$C_6H_8MgO_8 + 2H_2O,$$

bildet lange weisse, in Wasser lösliche Nadeln, und ergiebt bei 110° das isozuckersaure Salz, $C_6H_6MgO_7$, bei 140° das dehydroschleimsaure. Norisozuckersaures Silber, $C_6H_8AgO_8 + n\,H_2O$, krystallisirt nur schwierig, wirkt in alkalischer Lösung reducirend, und verwandelt sich bei 100° in ein sehr unbeständiges isozuckersaures Salz. Die norizuckersauren Salze $C_6H_8ZnO_8 + 3H_2O$, $C_6H_8PbO_8 + H_2O$, und $C_6H_8CuO_8 + 3H_2O$ krystallisiren in langen, weissen, bezw. blauen Nadeln, sind in Wasser wenig, in Alkohol gar nicht löslich, und liefern bei 110 bis 120°, bezw. 100 bis 105° und 110°, die isozuckersauren Salze $C_6H_6ZnO_7$, $C_6H_6PbO_7$, und $C_6H_6CuO_7$; das Salz $C_6H_6PbO_7$ krystallisirt auch direct beim Erkalten einer heissen, nicht zu verdünnten Lösung von Isozuckersäure, der so viel Bleiacetat zugesetzt wurde, dass sich der entstehende Niederschlag eben nicht mehr löst.

Trägt man in eine wässerige Lösung, die Norisozuckersäure, Isozuckersäure, oder ein Gemisch beider enthält, unter Erwärmen Cinchonin bis zur Sättigung ein, zieht dessen Ueberschuss aus dem abgekühlten Filtrate mit Aether aus, verdunstet im Wasserbade, und krystallisirt den Rückstand um, so erhält man norisozuckersaures Cinchonin in prächtigen, derben, centimeter-langen Prismen vom Smp. 208°; es hat lufttrocken die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_8 . (C_{19}H_{22}N_2O)_2 + 2H_2O$, verliert das Wasser beim Stehen über Schwefelsäure, löst sicht leicht in heissem Wasser, wenig in kaltem Wasser und heissem Alkohol, gar nicht in Aether, Chloroform, Essigester und Benzol, zeigt für $c = 1\ \alpha_D = +175°$, und ist durch diese Eigenschaften sehr geeignet zum Nachweise der Norisozuckersäure und des Glykosamins. Das Chininsalz $C_6H_{10}O_8 . (C_{20}H_{24}N_2O_2)_2$ bildet ebenfalls sehr schöne Nadeln vom Smp. 207°, und zeigt für $c = 1\ \alpha_D = -125°$, und das etwas leichter lösliche Brucinsalz $C_6H_{10}O_8(C_{23}H_{26}N_2O_4)_2$ schiesst in farblosen Prismen vom Smp. 199° an (NEUBERG und WOLFF, B. 34, 3845).

Das Phenylhydrazid der Norisozuckersäure ist so leicht löslich, dass seine Abscheidung bisher nicht möglich war (NEUBERG und WOLFF, B. 34, 3841).

Ein Tetracetat der Norisozuckersäure $C_6H_6(C_2H_3O)_4O_8 + H_2O$ scheint nach TIEMANN bei der Einwirkung von Acetylchlorid zu entstehen, krystallisirt in weissen Nadeln vom Smp. 101°, und ist

schon gegen heisses Wasser sehr unbeständig. Erhitzt man krystallisirte Isozuckersäure anhaltend (zwei Stunden) mit Chloracetyl, destillirt dessen Ueberschuss im Wasserbade ab, löst den Syrup in Wasser, schüttelt mit Aether aus, verdunstet die Lösung, und krystallisirt aus Essigester um, so erhält man das Diacetat der Norisozuckersäure $C_6H_8(C_2H_3O)_2O_8$; es bildet weisse Nadeln vom Smp. 174°, und geht bei 100° in das Diacetat der Isozuckersäure $C_6H_6(C_2H_3O)_2O_7$ über, das krystallinisch und in alkoholischer Lösung beständig ist, sich aber in wässeriger Lösung sogleich wieder in das Diacetat der Norisozuckersäure zurückverwandelt.

Norisozuckersäure-Diäthylester, $C_4H_8O_4(COO.C_2H_5)_2$, erhält man durch Einwirken von Salzsäuregas auf das in sieben bis acht Theilen Alkohol suspendirte Calciumsalz, und Ausschütteln mit Chloroform; er bildet weisse Nadeln vom Smp. 73°, ist in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol löslich, und zeigt Rechtsdrehung (für $c = 5$ etwa $\alpha_D = +35{,}5°$). Beim 24stündigen Stehen im Vacuum-Exsiccator, sowie beim Stehen in eisessigsaurer (nicht aber in alkoholischer) Lösung, spaltet er 1 Mol. Wasser ab, und geht dabei in Isozuckersäure-Diäthylester,

$$C_6H_6O_3(COO.C_2H_5)_2,$$

über, der in mattweissen Nadeln vom Smp. 101° krystallisirt, und beim Verdunsten seiner Lösung in trockenem Chloroform als ein Oel zurückbleibt, das an feuchter Luft sofort Wasser anzieht und wieder zu Krystallen des Norisozuckersäure-Diäthylesters erstarrt. Destillirt man letzteren im Kohlensäurestrome bei 250°, so zerfällt er ebenfalls in Wasser und Isozuckersäure-Diäthylester, die sich aber schon im Kühler wieder vereinigen, so dass die Destillation ohne Zersetzung vor sich zu gehen scheint. — Der Norisozuckersäure-Dimethylester, $C_4H_8O_4(COO.CH_3)_2$, krystallisirt in weissen Nadeln vom Smp. 51°, löst sich leicht in Wasser, schwieriger in Aether und Chloroform, und gleicht im Uebrigen dem Diäthylester in jeder Beziehung.

Ein Tetracetat des Norisozuckersäure-Diäthylesters

$$C_4H_4(C_2H_3O)_4.(COO.C_2H_5)_2,$$

entsteht bei der Behandlung dieses Esters mit Chloracetyl, und bildet gelbweisse Krystalle vom Smp. 47°, die in Wasser, Alkohol, Aether, und Chloroform leicht löslich sind; in kalter wässeriger Lösung ist er beständig, in heisser jedoch zerfällt er in Essigsäure und das Diacetat des Isozuckersäure-Diäthyl-

esters, $C_4H_4(C_2H_3O)_2O_3.(COO.C_2H_5)_2$, das in weissen Nadeln vom Smp. 49° krystallisirt, durch heisses Wasser nur langsam zersetzt wird, und beim Verschmelzen mit Essigsäureanhydrid das Tetracetat des Norisozuckersäure-Diäthylesters zurückliefert.

In Berührung mit alkoholischem Ammoniak oder Anilin, liefert die Norisozuckersäure ein Diamid bezw. Dianilid der Isozuckersäure. Der erstere Körper, $C_6H_{10}O_5N_2$, ist als Diamid der Dioxy-Tetrahydro-Furandicarbonsäure

```
          HOHC——CHOH
              |    |
     H2N.OCHHC.CO.NH2
              \  /
               O
```

anzusehen; er krystallisirt in Nadeln vom Smp. 226°, löst sich in Wasser, schwer in Alkohol und Aether, sehr leicht in Chloroform und Benzol, zeigt für $c = 5$ etwa $\alpha_D = +7{,}16°$, giebt mit verdünnter Salzsäure gekocht wieder Norisozuckersäure, und im Kohlensäurestrome trocken destillirt Brenzschleimsäure-Amid, $C_4H_3O.CONH_2$. Das Dianilid verhält sich ganz analog, krystallisirt in weissen Nadeln vom Smp. 231°, und ist in Wasser leicht, in Alkohol und Aether wenig löslich.

Erhitzt man Norisozuckersäure oder Isozuckersäure mit Schwefelsäure und etwas Isatin auf 130 bis 140°, so giebt sie eine grüne Lösung, die ein charakteristisches Absorptions-Spectrum zeigt (Tollens und Yoder, B. 34, 3461).

Ein Derivat der Chitose, dessen Zusammenhang mit dieser Zuckerart noch nicht völlig aufgeklärt erscheint, ist die **Chitarsäure**, die Fischer und Tiemann (B. 27, 138) durch Einwirkung salpetriger Säure auf d-Glykosaminsäure (d-Chitosaminsäure) erhielten, jedenfalls als Ergebniss einer tiefergreifenden Umlagerung (Fischer und Leuchs, B. 35, 3787; Fischer und Andreae, B. 36, 2587).

Zur Gewinnung der Chitarsäure versetzt man eine mit Eis gekühlte Lösung von 10 g Glykosaminsäure in 60 ccm Normal-Salzsäure allmählich mit 10 g in Wasser aufgeschlämmtem Silbernitrit, lässt 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, fällt den Rest des Silbers genau mit Salzsäure, concentrirt das Filtrat bei nicht über 45° im Vacuum zum Syrup, löst diesen in Wasser, kocht mit reinem Calciumcarbonat bis zum Eintritte neutraler Reaction, entfärbt mit Thierkohle, concentrirt im Wasserbade zum Syrup, und rührt wo möglich einige Krystallsplitter ein. Das nach einigen Tagen abgeschiedene Calciumsalz krystallisirt man

wiederholt aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle um, zerlegt es genau mit Oxalsäure, und dampft das Filtrat ein. Man erhält so die Chitarsäure in Form weisser, von einem zähen Syrupe durchtränkter Krystalle, die sich leicht in Wasser lösen, und in dieser Lösung geringe Rechtsdrehung zeigen (für $c = 9$ im 100 mm-Rohre etwa $+4{,}23^0$). Durch Salpetersäure wird die Chitarsäure erst bei 100° oxydirt, vermuthlich zu Isozuckersäure. Ihr Calciumsalz, $(C_6H_9O_6)_2 . Ca + 4 H_2O$, bildet (nicht immer spontan, stets aber beim Einrühren von Impfsplittern) weisse glänzende grosse Krystalle, die an der Luft verwittern, und erst bei 140° alles Krystallwasser verlieren; in kaltem Wasser löst es sich leicht, in heissem sehr leicht, in starkem Alkohol aber gar nicht.

Nach NEUBERG (B. 35, 4009) ergiebt die Oxydation dieses Calciumsalzes mit concentrirtem Hydroperoxyd und Ferrosulfat (nicht mit verdünntem Hydroperoxyd und Ferriacetat) eine Pentose, die mit Phenyhydrazin d-Arabinosazon liefert, also d-Arabinose oder d-Ribose sein muss; diese Reaction lässt vermuthen, dass die Chitarsäure,

$$\begin{matrix} CHOH.CH.CH_2OH \\ | \qquad\quad >O \\ CHOH.CH.COOH \end{matrix}$$

, also ein Derivat des Tetrahydro-Furans ist, und bei der Oxydation unter Aufspaltung des Furanringes in die Pentose übergeht; da Chitarsäure mit keiner der (sämmtlich bekannten) von d-Arabinose ableitbaren Monocarbonsäuren identisch ist, auch aus keiner von ihnen durch Wasserabspaltung entsteht, so dürfte die Pentose d-Ribose sein, und demgemäss die Chitose selbst eine Ribohexose (oder deren Anhydrid), und die Norisozuckersäure die Dicarbonsäure einer solchen.

FISCHER und ANDREAE (a. a. O.) halten die Chitarsäure ebenfalls für eine Hydrofuran-Carbonsäure, und für eine Isomere der Chitonsäure, deren Calciumsalz eine geringere Löslichkeit und auch eine andere Krystallform zeigt; beim Kochen des chitarsauren Calciums mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht in der That ebenfalls Oxymethyl-Brenzschleimsäure. Die Folgerungen der genannten Forscher betreffs der Formel der Chitose weichen, wie schon oben erwähnt, von jenen NEUBERG's ab, stehen aber mit dessen Vermuthungen bezüglich der Constitution nicht im Widerspruche.

3. Verbindungen.

Chitose-Tribenzoat, $C_6H_9(C_7H_5O_3)_3O_6$. NEUBERG (B. 35, 4009) gewann es durch Benzoyliren von Chitosesyrup nach

BAUMANN's Verfahren in farblosen Nadeln vom Smp. 116°, die sich leicht in heissem 75 procentigem Alkohol lösen, nicht aber in Wasser und Alkohol; reducirende Eigenschaften besitzt es nicht.

Methyl-Chitosid, $C_7H_{14}O_6 + H_2O$, stellte NEUBERG (a. a. O.) in kleiner Ausbeute (5 Proc.) gemäss FISCHER's Methode dar; es bildet undeutliche rhomboëdrische Krystalle vom Smp. 169°, löst sich leicht in Wasser, schwierig in Alkohol und Aceton, und wird durch verdünnte Säuren, nicht aber durch Maltoglykase oder Emulsin, hydrolysirt.

Chitose-Oxim, $C_6H_{12}O_5.NOH$, lässt sich, wie NEUBERG zeigte, am besten mittelst überschüssigen Hydroxylamines nach WOHL's verbesserter Vorschrift (B. 32, 3667) gewinnen. Gleich dem Oxim der Glycerose (WOHL und NEUBERG, B. 33, 3105) giebt auch das der Chitose, auf Zusatz klaren ammoniakalischen Bleiessigs, eine Verbindung $C_6H_{12}O_5.NOH + 3PbO$, die, sofort abgesaugt, gründlich mit heissem Wasser gewaschen, und im Vacuum getrocknet, ein lockeres, weisses, beim Erhitzen unter starkem Funkensprühen verglimmendes Pulver darstellt.

Durch Abbau des Chitose-Oxims nach WOHL's allgemeinem Verfahren erhielt NEUBERG (B. 35, 4009) das Pentacetat des Nitriles einer amidirten Pentosen-Carbonsäure, $CH_2OH.(CHOH)_3.CH(NH_2).CN$, in harten glänzenden Prismen vom Smp. 119°, die sich nicht in kaltem Wasser lösten, etwas in Aether, leicht in heissem Wasser und Alkohol, und sehr leicht in Chloroform; die Abspaltung der Cyangruppe durch Alkali erfolgt nicht glatt, so dass die entstehende Pentose (vielleicht d-Ribose, s. oben) bisher nicht identificirt werden konnte.

Chitose-Hydrazone stellten NEUBERG und WOLFF dar (B. 34, 3842; 35, 4009); in salzsaurer Lösung werden sie durch Silbernitrit zersetzt.

Chitose-Cyanhydrin entsteht nach NEUBERG (a. a. O.) mit Leichtigkeit aus Chitosesyrup und Blausäure, und giebt bei der Verseifung Chitoheptonsäure, $CH_2OH.(CHOH)_5.COOH$. Die freie Säure ist ein stark saurer Syrup, und liefert ein Dibenzoat $C_{21}H_{22}O_{10}$, das aus Alkohol in kleinen Oktaëdern krystallisirt, die bei 110° sintern, und bei 117 bis 120° schmelzen. Kocht man die Säure mit Baryumcarbonat, concentrirt das Filtrat, und versetzt mit Alkohol, so entsteht das Salz $(C_7H_{13}O_8)_2.Ba$ als schwerer Niederschlag, der im Vacuum über Phosphorsäure zu einem gelblichen, amorphen, in Wasser löslichen, in Alkohol unlöslichen Pulver eintrocknet.

II. Keto-Hexosen.

A. Die Fruktose (Rechts-Fruktose, d-Fruktose, Lävulose, Fruchtzucker, Chylariose).

1. Vorkommen und Entstehung; Darstellung; Formel; Synthese.

Vorkommen und Entstehung. Obwohl es PERSOZ, BIOT, und PROUST schon seit 1832 bekannt war, dass der an sich rechtsdrehende Rohrzucker unter dem Einflusse verdünnter Säuren linksdrehend wird, gelang es doch erst DUBRUNFAUT (A. ch. III, 21, 169; C. r. 25, 308 und 42, 901), die Ursache dieser Erscheinung aufzufinden, indem er nachwies, dass die Saccharose bei der Inversion, neben d- Glykose, einen gleich grossen Theil eines linksdrehenden Zuckers liefere, welch' letzteren, die d-Fruktose oder Lävulose, er aus dem entstehenden Gemenge isolirte. Spätere Forschungen ergaben, dass diese Zuckerart im Pflanzenreiche weit verbreitet ist, und sehr häufig in Begleitung einer gleich grossen Menge d-Glykose vorkommt; ein solches Gemisch gleicher Theile d-Glykose und d-Fruktose wird, der erwähnten Entstehung aus Rohrzucker wegen, als Invertzucker bezeichnet; sein Vorkommen und seine Eigenschaften, die auch in praktischer Hinsicht sehr wichtig sind, sollen jedoch, aus Zweckmässigkeitsgründen, in einem besonderen Abschnitte besprochen werden.

Die Annahme BUIGNET's (A. ch. III, 61, 223), dass die Fruktose stets durch Inversion des Rohrzuckers, sei es durch die Pflanzensäuren, sei es durch pflanzliche Enzyme, gebildet werde, kann nach dem gegenwärtigen Stande der Kenntnisse nicht mehr als zutreffend angesehen werden, da sowohl verschiedene andere zusammengesetzte Kohlenhydrate (z. B. Raffinose, Lupeose, Stachyose, Sekalose, Mannatetrose), als auch eine Anzahl Stärke- oder Gummiähnlicher Pflanzenstoffe bei der Hydrolyse Fruktose ergeben; über die Einzelheiten des in gewissen Fällen anscheinend bestehenden Zusammenhanges zwischen dem Auftreten jener Substanzen und dem der Fruktose ist aber allerdings so gut wie nichts bekannt.

Während Fruktose in Form von Invertzucker (s. diesen) in zahlreichen Vegetabilien aller Classen angetroffen wird, sind Fälle, in denen sie allein, oder wenigstens stark vorherrschend vorhanden ist, ziemlich selten, und auch nicht immer genügend beglaubigt; so z. B. bestehen, nach BRIOSI und GIGLI (C. 90b, 10),

die löslichen Bestandtheile des Fruchtfleisches der Tomate fast ausschliesslich aus Fruktose, auch enthalten die Säfte einiger tropischer Früchte, wie Citrullus edulis und Mangifera indica, neben Rohrzucker allein Fruktose (PRINSEN-GEERLIGS, Chz. 21, 719), und ausserordentlich reich an dieser Zuckerart sind ferner die Manna von Tamarix gallica (BERTHELOT), die Eschenmanna (TANRET, Bl. III, 27, 947), die Bataten (BERNEGAU, Chz. 26, 954), die Früchte des Johannisbrotbaumes (BERTHELOT), die Säfte der Agave (BOUSSINGAULT, A. ch. IV, 11, 447), der Frühjahrssaft der Hainbuchen und Birken (HORNBERGER, C. 1888, 183), der Saft der Apfelsinenschalen (BAUER, L. V. 45, 293), die Säfte der Süssäpfel und Süssbirnen (VIVIEN, Bl. Ass. 11, 526; KULISCH, Z. ang. 1894, 151), sowie die Säfte zahlreicher Traubenarten vom Zeitpunkte der eingetretenen Reife an; in Folge dessen findet man in vielen Süss- und Obstweinen, nach MACH (D. 225, 470), BORNTRAEGER (C. 88, 1364; Z. ang. 1892, 207), und BEHREND (C. 93, 327) überwiegende Mengen Fruktose vor, die z. B. in rheinischen und ungarischen Auslesemosten den grössten Theil des oft bis zu 45 g auf je 100 ccm ansteigenden Zuckergehaltes betragen können, wobei aber freilich mit in Betracht kommt, dass ein grosser Theil der ursprünglich vorhandenen Glykose durch Botrytis cinerea, den Pilz der Edelfäule, vergohren zu sein pflegt (KULISCH, Z. ang. 1895, 412 und 418; ROESLER, F. 34, 354).

Der Saft des Zuckerrohres sollte nach WINTER (Z. 38, 780) bemerkenswerther Weise keine Fruktose enthalten; aus den Untersuchungen von PRINSEN-GEERLIGS (Chz. 20, 721 und 21, R. 150; Bl. Ass. 14, 497), WENT (D. Z. 20, 1760), und PELLET (Bl. Ass. 12, 1160; 14, 562) ergiebt sich jedoch, dass diese Behauptung einzuschränken ist, und annähernd wohl nur für völlig ausgereiftes Rohr zutrifft; das Verhältniss von Fruktose : Glykose : Saccharose ist in ganz jungem Rohre = 1 : 1 : 1, in älterem = 1 : 2 : 3, in fast reifem = 1 : 3 : 82,5, es findet also nach PRINSEN-GEERLIGS während des Reifens eine bedeutende Verminderung der Fruktose statt; das als „reif" zur Ernte kommende Rohr enthält daher im Mittel stets noch nachweisbare Mengen Fruktose, und aus dem Safte der obersten (jüngsten) Glieder weniger reifen Rohres kann man diese sogar in Substanz isoliren, z. B. mittelst der Alkohol-Aether-Methode und der Fällung als Calcium-Verbindung (s. unten).

Von Pflanzenstoffen, deren Hydrolyse Fruktose giebt, sind eine ganze Anzahl bekannt, doch fehlt es häufig an genügend

scharfer Charakterisirung, und es ist daher nicht unmöglich, dass mehrere der im Nachstehenden zu beschreibenden Substanzen unter einander identisch sind, und nur mangelnder völliger Reinheit halber gewisse Unterschiede in Schmelzpunkt, Drehungsvermögen, u. s. f., zeigen. Sicher ist es indessen, dass die aus ihnen entstehende Fruktose, entgegen den Behauptungen MAUMENÉ's (J. fabr. 30, 13), mit jener aus Invertzucker in allen ihren Eigenschaften vollkommen übereinstimmt. Folgendes sind die wichtigsten Vertreter dieser Körperclassen:

1. Inulin. Es findet sich, bis zu 45 Proc., und namentlich zur Herbstzeit, als Reservestoff in den Wurzeln bezw. Wurzelknollen der Dahlien, der Helianthus-, Topinambur-, Alant-, und Atractylis-Arten (DRAGENDORFF; PRANTL; TANRET, C. r. 116, 514 und J. ph. V. 28, 57), der Cichorie (WOLFF, C. 99b, 212), und der Zwiebel-, Knoblauch-, Narcissen-, Hyacinthen-, und Tuberosen-Arten (CHEVASTELON, S. 69, 5), ferner in den Blüthenköpfen, Samen und Keimlingen vieler Compositen, z. B. der Cichorie, des Löwenzahnes, u. s. f. (DANIEL, C. 89b, 443), jedoch stets nur in gelöster und gallertartiger Form. Die vorhandenen Mengen schwanken auch bei einzelnen Species sehr bedeutend, z. B. in den Knollen der Dahlia variabilis zwischen 7,05 bis 17,82 Proc., und selbst in den Knollen des nämlichen Wurzelstockes zwischen 9,84 und 14,98 Proc. (HÖNIG, Ö. 24, 275); in den jungen Wurzeln und Wurzelknollen sind nach MEYER (Bot. 13, 184) meist auch Glykose, Stärke, und grössere Mengen Gerbstoffe anwesend, mit zunehmender Reife verschwinden diese aber, entweder indem sie in Fruktose übergehen, die sich zu Inulin condensirt (H. FISCHER, Chz. 23, R. 49), oder indem das, in den Internodien der älteren oberirdischen Stengel gebildete und (im Gegensatze zur Stärke) direct wanderungsfähige Inulin, in rasch steigender Menge zugeführt und als Reservestoff abgelagert wird. Bei diesen Vorgängen spielen vermuthlich auch Enzyme eine wichtige, aber noch wenig aufgeklärte Rolle.

Nach KILIANI (A. 205, 147) gewinnt man das Inulin am besten, indem man den, aus reifen Knollen der genannten Pflanzen bereiteten Brei mit Wasser (unter Zusatz von etwas Calciumcarbonat) auskocht, das Filtrat gefrieren lässt, das Rohproduct nach dem Aufthauen in heissem Wasser löst und abermals gefrieren lässt, dies nach Erforderniss noch mehrmals wiederholt, und schliesslich das Inulin mit Weingeist, Alkohol von 93 Proc., und Aether auswäscht; TANRET (J. ph. V, 28, 57) räth, das Inulin

mit Barytwasser auszufällen, den gereinigten Niederschlag mit Kohlensäure zu zersetzen, und die Substanz mittelst Alkohol von 95 Proc. niederzuschlagen; nach Béchamp endlich (Bl. III, 9, 212) soll man das aus dem kalten Rohsafte gewonnene Inulin lediglich durch Umkrystallisiren aus warmem Wasser von nicht mehr als 60 bis 70° reinigen.

Aus Wasser durch Alkohol ausgefällt, und vorsichtig bei 100° getrocknet, bildet das Inulin eine compacte, schwach durchscheinende Masse von charakteristischer Waben-Structur (Bütschli, Z. Ph. 28, 575), oder, wenn man es vorher noch mit starkem Alkohol ausgewaschen hat, ein rein weisses, stärke-ähnliches Pulver (Tanret, C. r. 116, 514). Für das bei 100° getrocknete Product fand Kiliani (a. a. O.) die Zusammensetzung $C_{36}H_{62}O_{31} = 6(C_6H_{10}O_5) + H_2O$; die Moleculargrösse, die nach Sabanejeff (Z. Ph. 9, 89) durch eine jedenfalls sehr hohe Zahl auszudrücken ist, bestimmten Brown und Morris (S. 1889, 96) zu $C_{72}H_{124}O_{62} = 12(C_6H_{10}O_5) + 2H_2O$, Tanret (Bl. III, 9, 227) zu $C_{180}H_{310}O_{155} = 30(C_6H_{10}O_5) + 5H_2O$, und Düll (Chz. 19, 166 und Z. 45, 550) zu $C_{108}H_{180}O_{90} = 18(C_6H_{10}O_5) + H_2O$ (?), während Ekstrand und Mauzelius (Chz. 13, 1337) mittelst der Raoult'schen Methode überhaupt kein bestimmtes Ergebniss zu erzielen vermochten. Béchamp behauptet indessen, dass alle complicirten Formeln bereits verändertem Inulin zukämen, während das wirklich reine und unveränderte, nach seiner oben erwähnten Methode dargestellte, bestimmt die einfache Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ besitze; dieses aus Wasser von 60 bis 70° C. umkrystallisirte Inulin bildet schneeweisse, doppeltbrechende Sphärokrystalle, und löst sich in Wasser von 60 bis 70° zu einer weder opalisirenden, noch klebrigen, sondern völlig klaren Flüssigkeit, die, bei niedriger Temperatur verdampft, ebenso reines krystallisirtes Inulin wieder abscheidet, während jegliches höhere Erwärmen, sowie jede Einwirkung von Chemikalien, die Entstehung einer amorphen, klebrigen, wasserhaltigen Modification bewirkt, und zugleich gewisse Zersetzungsproducte abspaltet. — In Gegenwart nicht allzu grosser Mengen reiner Fruktose soll sich nach Düll (a. a. O.) das Inulin leichter und rascher in Sphärokrystallen abscheiden, als aus seinen vollkommen reinen Lösungen.

Das lufttrockene Inulin, nach Tanret $5(6C_6H_{10}N_5 + H_2O) + 6H_2O$, enthält 10 bis 11 Proc. Wasser, das bei 154° entweicht, und schmilzt nach Béchamp (a. a. O.) bei 166°, nach Prantl, sowie nach Hönig und Schubert (M. 8, 529) bei 165°, nach

EKSTRAND und MAUZELIUS (a. a. O.) bei 160°, und nach TANRET bei 178°; für sein völlig wasserfreies Inulin fand BÉCHAMP jedoch 230 bis 235°. Beim Erhitzen des gewöhnlichen Inulins auf 160 bis 180° entstehen verschiedene wasserärmere Körper: PRANTL erhielt bei 165° Pyroinulin, $C_6H_{10}O_5$ (?), einen süssen, in Wasser und Alkohol von 90 Proc. leicht löslichen, linksdrehenden, nicht reducirenden Gummi; BÉCHAMP gewann Inulosan, $C_6H_8O_4$, eine amorphe, nicht gährungsfähige, rechtsdrehende Masse ($\alpha_j = +30,3°$), sowie ein zweites ähnliches Anhydrid, das in feinen Nadeln vom Smp. 210° krystallisirt, Linksdrehung besitzt ($\alpha_j = -52,3°$), und sich zum Inulin so verhält, wie das Dextrin zur Stärke; HÖNIG und SCHUBERT endlich beobachteten eine ganze Reihe isomerer dextrinartiger Körper, $C_6H_{10}O_5$, die mit jenen identisch zu sein scheinen, die beim Erwärmen einer Lösung von Inulin in Glycerin entstehen (s. unten).

Das specifische Gewicht des Inulins beträgt 1,3491 nach KILIANI, 1,47 nach DRAGENDORFF, 1,578 nach TANRET, und für die wasserfreie Substanz 1,544 nach TANRET. Die Verbrennungswärme bestimmten BERTHELOT und VIEILLE (A. ch. VI, 10, 460), sowie STOHMANN und LANGBEIN (J. p. II, 45, 305); nach Letzterem beträgt sie (für $C_{36}H_{62}O_{31}$), bei constantem Volumen 4133,5 cal. für 1 g und 4092,1 Cal für 1 g-Mol., und bei constantem Drucke 4092,1 Cal. für 1 g-Mol., während die Bildungswärme 1230,9 Cal. ist. Als Werth für das Drehungsvermögen fanden: EKSTRAND und JOHANSON (B. 20, 3311) für $c = 5$ $\alpha_D = -34,53°$, EKSTRAND und MAUZELIUS (a. a. O.) für $c = 5$ $\alpha_D = -35,39°$, LESCOEUR und MORELLE (C. r. 87, 216) sowie WOLFF (C. 1900b, 823) $\alpha_D = -36,57°$, KILIANI (a. a. O.) $\alpha_D = -37°$, HALLER (C. r. 116, 514) für $c = 7,25$ $\alpha_D = -38,8°$, TANRET (a. a. O.) $\alpha_D = -38,8$ bis $-40,2°$ (für die bei 100° getrocknete Substanz), DÜLL (Chz. 19, 166) $\alpha_D = -40°$, HÖNIG und SCHUBERT (a. a. O.) für $c = 2,1963$ $\alpha_j = -41,52°$, und BÉCHAMP für sein reinstes Inulin $\alpha_j = -42,8°$.

In kaltem Wasser ist das Inulin sehr schwer löslich, in heissem dagegen so leicht, dass sich stark übersättigte Lösungen bilden, aus denen es sich nur langsam und schwierig wieder abscheidet. Nach PRANTL lösen 100 ccm Wasser bei 0, 14, 30, 60, 80, 100° C. je 0,01, 0,02, 0,27, 1,57, 4,00, 36,50 g Inulin; TANRET (C. r. 116, 514) fand in 100 ccm Wasser bei 0° gleichfalls 0,01 g gelöst, dagegen EKSTRAND und MAUZELIUS bei 12° 1,93 g, und POPP (A. 156, 90) bei 20° 0,985 g. In starkem Alkohol ist das

Inulin schwierig, in absolutem fast gar nicht löslich; in Alkalien, sowie in Kupfer- oder Nickeloxyd-Ammoniak löst es sich langsam auf (CRAMER und SCHLOSSBERGER, A. 107, 21), ebenso auch bei 60° C. ohne Quellung in Glycerin, aus welcher Lösung es durch viel absoluten Alkohol in sehr reiner Form wieder ausgefällt wird (HÖNIG und SCHUBERT, a. a. O.). Erwärmt man die Glycerinlösung, so entstehen, je nach dem Grade des Erhitzens, verschiedene, jedoch isomere Dextrin-ähnliche Körper $C_6H_{10}O_5$: bei relativ niederer Temperatur bilden sie Sphärokrystalle, sind in kaltem Wasser und Alkohol unlöslich, zeigen $\alpha_D = -36^0$, wirken schwach reducirend, und werden durch Barytwasser gefällt; bei mittlerer Temperatur krystallisiren sie schwierig, lösen sich in kaltem Wasser, zeigen α_D etwa $= -30^0$, und werden durch Barytwasser nur auf Zusatz von Alkohol gefällt; bei hoher Temperatur sind sie amorph und syrupös, leicht löslich in kaltem Wasser, zeigen schwache Rechtsdrehung, und werden nur durch Aether gefällt. Die beiden ersten Arten gehen beim Kochen, die dritte schon beim Stehen mit Wasser, fast quantitativ in d-Fruktose über.

Die Hydrolyse des Inulins zu d-Fruktose, der nach STOHMANN und LANGBEIN (J. pr. II, 45, 305) eine Wärmeentwickelung von + 36,7 Cal. entspricht, erfolgt in sehr glatter Weise unter dem Einflusse gewisser Enzyme, z. B. der in Glycerin löslichen, ursprünglich wohl als Zymogen vorhandenen Inulo-Fruktase der keimenden Helianthus-Knollen (GREEN, C. 89 b, 850), die sich nach BOURQUELOT u. a. auch in den Lilienzwiebeln und den Cichorienwurzeln vorfindet, und schon gegen die kleinsten Mengen Alkalien oder Säuren äusserst empfindlich ist; gewisse Enzyme, die bei der Hydrolyse auch noch einen nicht reducirenden Zucker und Lävulin (?, s. unten) ergeben sollen, sind nach SABLON in anderen Inulin-haltigen Pflanzen zur Zeit des Verbrauches der Reservestoffe nachweisbar (Chz. 23, R. 50). Pflanzliche und thierische Diastasen, Invertin, Emulsin, Pankreatin, Ptyalin, und Leberenzym sind nach HANSEN (C. 88, 1391), BOURQUELOT (J. ph. V, 11, 367), SIVITER (Am. phys. J. 4, 246), LOEW (Pf. 27, 203), und NASSE (C. 90 b, 354), ohne Einwirkung auf Inulin, und dies gilt auch für die Enzyme einiger Schimmelpilze, z. B. Mucor racemosus (FITZ) und Aspergillus oryzae (KOZAI, Chz. 24, R. 194), während es die mancher anderen Gattungen, z. B. Aspergillus niger (BOURQUELOT, C. r. 116, 1143), Monilia sitophila (WENT, C. 1901 b, 650), und der Amylomyces-Arten, mit Leichtigkeit in Fruktose über-

führen. Durch Züchtung von Aspergillus- und Penicillium-Arten auf inulinhaltigem Nährboden können aber auch diese Schimmelpilze dahin gebracht werden, erhebliche Mengen Inulo-Fruktase zu bilden; diese ist ein Endoenzym, hat ihr Optimum bei 55°, und wird schon durch 0,01 Procente n-Säuren oder -Alkalien zerstört (Dean, Bioch. 1, 320). Beim andauernden Erhitzen von Inulin mit acht bis zehn Theilen Wasser im Druckrohre auf 110 bis 120° wird gleichfalls Fruktose gebildet (Dubrunfaut, C. r. 42, 805; Crookewit, A. 45, 184), ebenso beim Erhitzen mit $^1/_2$- bis einprocentiger Chlorzinklösung im Wasserbade (Erwig und Koenigs, B. 22, 2213), vor Allem aber beim Kochen mit Mineralsäuren, namentlich mit stark verdünnten (Dubrunfaut, a. a. O.; Bouchardat, C. r. 25, 274). Nach Hönig und Schubert (M. 8, 529) erhält man hierbei das Maximum an Fruktose binnen 15 bis 20 Minuten; anfangs wachsen Drehungs- und Reductionsvermögen sehr rasch, dann langsamer, aber stetig, und schliesslich verbleibt reine Fruktose; entgegen Tanret (J. ph. V, 28, 57) und Wolff (a. a. O.) ist es, wie auch Béchamp, Dragendorff, Prantl, und andere Forscher bestätigen, zweifellos, dass, falls man von völlig reinem Inulin ausgeht, und die Abspaltung von Zersetzungsproducten verhütet, nur Fruktose, und keine andere Zuckerart gebildet wird. Als Zwischenproducte der Hydrolyse beobachteten Hönig und Schubert die von ihnen auch beim Erhitzen der Glycerinlösung wahrgenommenen Dextrine; nach Dragendorff entstehen auch noch zwei andere, leicht weiter hydrolysirbare Körper $C_6H_{10}O_5$, das Lävinulin und Metinulin. Das Lävinulin bildet weisse Knollen oder Krumen, löst sich leicht in Wasser, nicht aber in starkem Alkohol, besitzt weder Drehungs- noch Reductions-Vermögen, und kommt nach Dubrunfaut (C. r. 64, 764) auch in jungen Helianthus-Knollen vor. Das Metinulin ist gummös, hygroskopisch, löst sich leicht in Wasser, nicht aber in Weingeist, wirkt stark reducirend, und giebt schon beim Stehen mit kaltem Wasser Fruktose; vielleicht ist es identisch mit dem Inuloid, $C_6H_{10}O_5 + H_2O$, das Popp (A. 156, 190) aus den unreifen Dahlia-Knollen extrahirte, und als weisses Pulver vom Smp. 130° erhielt, das sich in kaltem Wasser zweimal leichter als Inulin löste, Linksdrehung zeigte ($\alpha_D = -34{,}5^0$), reducirend wirkte, und durch alkoholische Barytlösung, sowie durch ammoniakalische Kupferlösung, in Form der Verbindungen $C_6H_{10}O_5 . BaO$, bezw. $C_6H_{10}O_5 . CaO$ fällbar war. — Nach Düll (Chz. 19, 216) sind jedoch alle derartigen Dextrin-ähnlichen Substanzen

keine Abbau-, sonders Reversions-Producte; vermeidet man die Reversion, z. B. durch Erwärmen verdünnter (zehnprocentiger) Inulinlösung mit halbprocentiger Oxalsäure-Lösung im Wasserbade, so erhält man daher ausschliesslich reine Fruktose, oder allenfalls jene Zersetzungsproducte, die sich bei andauernder Einwirkung von Säuren auf diese Zuckerart bilden (s. weiter unten).

Beim andauernden Kochen von Inulin mit verdünnten Mineralsäuren entstehen Ameisensäure, Humusstoffe, und Lävulinsäure (GROTE und TOLLENS, A. 175, 195; HÖNIG und SCHUBERT, a. a. O.); Bromwasserstoff in ätherischer Lösung liefert aus Inulin dieselben Producte wie aus d-Fruktose (s. unten); Salpetersäure oxydirt zu Ameisensäure, Oxalsäure, Traubensäure, Glyoxylsäure (?), und Glykolsäure, Brom und Silberoxyd vorwiegend zu Glykolsäure (KILIANI, A. 205, 147); Natriumamalgam ist ohne Einwirkung; beim Erhitzen mit Alkalien, besonders mit Barythydrat, auf 100°, wird viel Milchsäure gebildet (KILIANI, a. a. O.). FEHLING'sche Lösung wird nicht reducirt, wohl aber Goldchlorid und ammoniakalische Silberlösung.

Durch Hefe wird Inulin nicht, oder, nach TANRET, nur unter besonders günstigen Umständen, und in Gegenwart gewisser Nährstoffe vergohren, nach LINDNER aber bewirken viele Oberhefen Vergährung, und manche unter diesen sogar recht leicht (C. 1901, 56). Schimmelpilze, die Inulo-Fruktasen absondern, vergähren Inulin ebenfalls, z. B. Aspergillus niger (BOURQUELOT, a. a. O.), Monilia sitophila (WENT, a. a. O.), und Amylomyces α, β, γ, und μ (COLETTE und BOIDIN, Bl. Ass. 15, 743; SITNIKOFF und ROMMEL, Bl. Ass. 18, 1049), desgleichen einige Bacillen, z. B. Bac. orthobutylicus (GRIMBERT, Chz. 17, R. 109), nicht aber Bac. tartricus (GRIMBERT, C. r. 132, 706). Das Clostridium pastorianum WINOGRADSKY's (C. 1902b, 709), sowie einige andere nicht näher bekannte Spaltpilze, liefern auch grosse Mengen Buttersäure (FITZ, B. 11, 45); von HENNEBERG's Milchsäure-Bildnern wirken nur die der Gruppe 2 ein (Ö. 30, 1065).

Von Verbindungen des Inulins sind $C_{12}H_{19}KO_{10}$ und $C_{12}H_{19}NaO_{10} + H_2O$ bekannt (PFEIFFER und TOLLENS, A. 210, 305), deren letztere linksdrehend ist ($\alpha_D = -33^0$), und von Alkohol gefällt wird; Barytwasser schlägt Inulin noch aus wässerigen Lösungen, die bloss 0,17 Proc. davon enthalten, in Form des unlöslichen Salzes $C_{36}H_{62}O_{31} . 3BaO$ nieder (TANRET, C. r. 116, 514), und analog wirken auch Kalk- und Strontianwasser. Mit ammoniakalischem Bleiessig entsteht eine Bleiverbindung $C_{36}H_{62}O_{31}$

$.7 PbO$; ob Magnesium- und Ammonium-Sulfat, die Inulin theilweise ausfällen, bestimmte Verbindungen ergeben, ist nicht untersucht (YOUNG, C. 98b, 887); ein Trinitrat, $C_6H_7(NO_2)_3O_5$, das sich bei 30° zersetzt, in Wasser unlöslich, in Alkohol leicht löslich ist, und $\alpha_j = + 13{,}67^0$ zeigt, gewann BÉCHAMP (Bl. III, 9, 212). SCHÜTZENBERGER und NAUDIN (Bl. II, 12, 113) beschrieben eine Anzahl theils links-, theils rechtsdrehender Acetate, und zwar vom Tri- bis zum Oct-Acetate, die aber zumeist ungenügend charakterisirt sind, und auch, nach LESCOEUR und MORELLE (Bl. II, 32, 418), nicht völlig rein gewesen sein können; zugleich mit diesen wurde auch eine rechtsdrehende Verbindung $C_6H_6(C_2H_3O)_2O_4$ erhalten (anscheinend ein Diacetat von BÉCHAMP's Inulosan $C_6H_8O_4$).

2. Pseudoinulin, $C_{96}H_{162}O_{81} = 16(C_6H_{10}O_5).H_2O$, findet sich, neben den drei nachfolgend beschriebenen Pflanzenstoffen als Begleiter des Inulins in den Dahlia-, Topinambur-, und Alant-Knollen; es schmilzt bei 175°, ist dem Inulin sehr ähnlich, jedoch viel löslicher in kaltem Wasser (in 400 Theilen), löst sich sehr leicht in heissem Wasser und Weingeist, und zeigt Linksdrehung, $\alpha_D = -32{,}2^0$. Aus mindestens dreiprocentiger Lösung fällt es Barytwasser in Gestalt der Verbindung $C_{96}H_{162}O_{81} + 3 BaO$; alkoholische Barytlösung scheidet es als $C_{96}H_{162}O_{81} + 8 BaO$, ammoniakalischer Bleiessig als $C_{96}H_{162}O_{81} + 19 PbO$, Kalkwasser als $C_{96}H_{162}O_{81} + 8 CaO$ ab. Die Hydrolyse dieses und der drei folgenden Stoffe ergiebt mit Leichtigkeit reine Fruktose, der jedoch eine geringe Menge eines rechtsdrehenden Kohlenhydrates beigemengt sein kann (TANRET, C. r. 116, 514).

3. Inulenin, $C_{60}H_{104}O_{52} = 10(C_6H_{10}O_5).2H_2O$, krystallisirt in Nadeln, ist, bei 100° getrocknet, in kaltem Wasser ziemlich löslich, bindet aber dabei das Wasser wieder, und krystallisirt fast vollständig wieder aus. Es löst sich in 35 Theilen bezw. 245 Theilen Alkohol von 35 Proc. bezw. 50 Proc., zeigt $\alpha_D = -29{,}6^0$, wird durch Barytwasser nur in heisser concentrirter Lösung gefällt, und liefert auch eine Calcium- und eine Bleiverbindung (TANRET, a. a. O.).

4. Helianthenin, $C_{72}H_{126}O_{63} = 12(C_6H_{10}O_5).3H_2O$, bildet, bei 110° getrocknet, kugelige Aggregate mikroskopischer Nadeln vom Smp. 176°, ist in kaltem Wasser und Weingeist (von 60 bis 70 Proc.) leicht, in starkem Alkohol (von 80 Proc. und mehr) fast gar nicht löslich, zeigt $\alpha_D = -23{,}5^0$, wirkt nicht reducirend, und ist etwas gährungsfähig; Barytwasser bezw. Bleiessig allein

fällen es nicht, bei Zusatz von Alkohol bezw. Ammoniak erhält man jedoch die Verbindungen $C_{36}H_{66}O_{33}$. 12 BaO, $C_{36}H_{66}O_{33}$. 34 PbO, und ebenso auch $C_{36}H_{66}O_{33}$. 12 CaO; schon heisses Wasser bewirkt Hydrolyse (TANRET, C. r. 117, 50).

5. **Synanthrin**, bei 110° getrocknet $C_{48}H_{82}O_{41} = 8\,(C_6H_{10}O_5) . H_2O$, ist ein weisses amorphes Pulver vom Smp. 170°, löst sich sehr leicht in Wasser und Weingeist, sowie in zehn Theilen Alkohol von 84 Proc., wirkt nicht reducirend, zeigt $\alpha_D = -17°$, gährt bei Zusatz von Nährlösung leicht und vollständig, liefert mit Baryt- und Kalkwasser nebst Alkohol, sowie mit Bleiessig nebst Ammoniak, die Verbindungen $C_{48}H_{82}O_{41}$. 8 CaO, $C_{48}H_{92}O_{41}$. 5 BaO (?), $C_{48}H_{82}O_{41}$. 22 PbO, und wird durch Erhitzen mit Wasser rasch hydrolysirt (TANRET, a. a. O.).

6. **Lävulin** (früher **Synanthrose** genannt), findet sich zu 8 bis 12 Proc. im Safte der Topinambur- und Helianthus-Knollen (DUBRUNFAUT, C. r. 42, 803; POPP, A. 156, 181; TOLLENS und DIECK, A. 198, 288; VILLE und JOULIE, Bl. II, 7, 262), zu 20 Proc. in den jungen Wurzeln des Löwenzahnes (DRAGENDORFF), sowie nach BÖTTINGER (B. 22, 2709) und ETTI (B. 14, 1826) ziemlich reichlich in der Eichenrinde; in der Cichorienwurzel fehlt es (WOLFF, C. 1900 b, 823). Bei 100 bis 110° getrocknet, ist es eine weisse, poröse, hygroskopische und sehr zerfliessliche, amorphe Masse von der Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_n$, die nicht süss schmeckt, und keine ausgesprochene Drehung zeigt; in starkem Alkohol und in Aether ist es unlöslich, in Wasser sehr leicht löslich. Concentrirt man diese Lösung rasch bei 40 bis 50°, und lässt sie über Schwefelsäure verdunsten, so scheidet sich nach REIDEMEISTER ein Hydrat $C_6H_{10}O_5 + H_2O$ aus; fällt man sie mit Alkohol, so entsteht ein Alkoholat, $C_6H_{10}O_5 + C_2H_6O$, das jedoch seinen Alkohol schon beim Stehen über Schwefelsäure verliert. Lävulin wirkt nicht auf FEHLING'sche Lösung, wohl aber auf heisses Silbernitrat reducirend; Alkalien verändern es nicht, verdünnte Säuren ergeben etwas Lävulinsäure, Salpetersäure oxydirt zu Oxalsäure und Zuckersäure. Auch durch Invertin wird das Lävulin rasch und völlig in Fruktose übergeführt, und in längerer Berührung mit Hefe vergährt es daher vollständig; reine Hefe liefert hierbei sehr reinen und wohlschmeckenden Alkohol (LÉVY, C. r. 116, 1381). Die Verbindungen $C_6H_9KO_5$ und $C_6H_9NaO_5$ gewann REIDEMEISTER durch Vermischen der alkoholischen Lösung; auch eine Baryum-, eine Blei-, und eine Nitroverbindung sind bekannt, jedoch nicht genauer untersucht. Entgegen dem

Befunde früherer Forscher, soll nach REIDEMEISTER, sowie nach TANRET (C. r. 117, 50), das reine Lävulin bei der Hydrolyse nicht auch d-Glykose, sondern allein Fruktose liefern; TANRET vermuthet, dass solches reines Lävulin identisch mit seinem Synanthrin sei, während das früher beschriebene etwas Rohrzucker enthalten habe(?), der häufig neben Lävulin vorhanden ist.

7. Lävosin oder Cerosin, $C_{24}H_{44}O_{22} = 4(C_6H_{10}H_5 . H_2O)$, das identisch mit dem Apeponin von JESSEN-HANSEN ist (Chz. 21, R. 78), fanden MÜNTZ (C. r. 87, 679) und TANRET (C. r. 112, 293) in den unreifen Getreidekörnern, namentlich in Roggen, Weizen und Gerste, aus denen man es mit Alkohol von 50 Proc. auszieht; im Malze ist dagegen kein Lävosin mehr nachweisbar (LINDET, C. r. 137, 73). Man fällt mit Barytwasser, zerlegt den Niederschlag mit Kohlensäure, und lässt das Filtrat über Schwefelsäure verdunsten. Lufttrocken ist Lävosin $C_6H_{10}O_5 . H_2O$, bei 110° getrocknet $C_6H_{10}O_5$, und bildet eine weisse, amorphe, in Wasser und Weingeist leicht lösliche, in Alkohol von 95 Proc. fast unlösliche Masse, die bei 145° erweicht, bei 160° schmilzt, das specifische Gewicht 1,62 besitzt, und bei $c = 5$ eine Drehung von etwa $\alpha_D = -36°$ zeigt. Es wirkt nicht reducirend, wird von siedenden Alkalien nicht verändert, färbt sich nicht mit Jod, liefert mit Salpetersäure nur Oxalsäure, und ist nicht gährungsfähig. Durch kochendes Wasser oder durch verdünnte Säuren, nicht aber durch Invertin, wird es sehr leicht hydrolysirt, wobei nach TANRET anscheinend drei Molecüle Fruktose und ein Molecül eines anderen, schwach rechtsdrehenden Zuckers entstehen, während JESSEN-HANSEN allein d-Fruktose beobachtete. Die Verbindung $C_{24}H_{36}Ba_2O_{20}$ erhält man beim Eingiessen in Barytwasser, worin sie völlig unlöslich ist, während sie in Berührung mit Wasser allmählich in $C_{24}H_{38}BaO_{20}$ übergeht; Kalkhydrat liefert auf Alkoholzusatz $C_{24}H_{38}CaO_{20}$, alkoholischer Bleiessig $C_{24}H_{36}Pb_2O_{20}$, ammoniakalischer Bleiessig $C_{24}H_{34}Pb_3O_{20}$; ferner kennt man die Salze $C_{24}H_{39}KO_{20}$ und $C_{24}H_{39}NaO_{20}$, ein explosives Nitrat, und zwei Acetate: $C_{24}H_{28}(C_2H_3O)_{12}O_{20}$ ist amorph, schmilzt bei 80°, zeigt $\alpha_D = -18°$, und löst sich leicht in Chloroform, schwer in Aether; $C_{24}H_{24}(C_2H_3O)_{16}O_{20}$ bildet sich beim Acetyliren unter Zusatz von Chlorzink.

Auf die Anwesenheit von Lävosin in nicht völlig gereinigten Stärkesorten soll die von DIERSSEN (Z. ang. 1903, 128) beobachtete Entstehung kleiner Mengen Fruktose bei deren Hydrolyse mit Oxalsäure zurückzuführen sein.

8. Phleïn, $C_{36}H_{62}O_{31} = C_6H_{10}O_5 + H_2O$, findet sich als Reservestoff zu etwa 10 Proc. in den Knollen von Phleum pratense, und zu etwa 5 Proc. in den Rhizomen von Baldingera arundinacea, und ist ein zartes weisses Pulver doppeltbrechender Sphärokrystalle vom Smp. 215°. In 100 Theilen kaltem Wasser lösen sich 3,26 Theile; in heissem Wasser ist es gleichfalls schwer löslich, und wird von ihm auch nur wenig verändert; in Alkohol ist es unlöslich, löst sich aber in Kalilauge, sowie in kalter starker Salzsäure. Das wasserfreie Phleïn zeigt, für $c = 5$ und $t = 17°$, $\alpha_D = -47{,}94$ bis $-48{,}12°$; FEHLING'sche Lösung reducirt es nicht, wohl aber heisse ammoniakalische Silberlösung. Mit Barythydrat giebt es einen, im Ueberschusse der Substanz löslichen Niederschlag; bei der Hydrolyse entsteht nur Fruktose (EKSTRAND und JOHANSON, B. 20, 3311).

9. Irisin, $C_{30}H_{52}O_{26} = 5(C_6H_{10}O_5) . H_2O$ nach WALLACH (A. 234, 364), $C_{96}H_{160}O_{80}$ nach EKSTRAND und MAUZELIUS (Chz. 13, R. 216), kommt in den Knollen der Schwertlilie vor, und ist lufttrocken ein weisses, nicht zerfliessliches, aus mikroskopischen Ketten kleiner, nicht doppeltbrechender Kügelchen bestehendes Pulver; mit Alkohol gefällt, bildet es aber doppeltbrechende Sphärokrystalle (WALLACH, B. 21, 396). In kaltem Wasser ist das Irisin etwa viermal löslicher als Inulin, und zwar nehmen 100 ccm 3,29 g auf (EKSTRAND und JOHANSON, B. 20, 3311); in heissem Wasser löst es sich so leicht, dass es selbst aus stark concentrirter Lösung nur auf Alkoholzusatz wieder auskrystallisirt. Wasserfrei schmilzt es bei 207° unter Zersetzung, wasserhaltig bei 106°; die Rotation α_D wurde für $c = 10$ und $t = 16°$ von WALLACH $= -51{,}54°$, für $c = 5$ von EKSTRAND und MAUZELIUS $= -51{,}20°$ bis $-52{,}24°$, und von KELLER (1894) $-51{,}1°$ bis $-56°$ gefunden. Irisin wirkt nicht reducirend, giebt mit Barytwasser eine Fällung, löst sich leicht in Natronlauge, sowie in kalter concentrirter Chlor- oder Jodwasserstoffsäure, lässt beim Erwärmen letzterer Lösung Lävulinsäure entstehen, und liefert bei der Hydrolyse leicht und rasch Fruktose. Seine Identität mit Phleïn erscheint nicht ausgeschlossen.

10. Graminin, $C_{36}H_{62}O_{31} = 6(C_6H_{10}O_5) . H_2O$ nach EKSTRAND und JOHANSON (a. a. O.), $C_{48}H_{80}O_{40} = 8(C_6H_{10}O_5)$ nach EKSTRAND und MAUZELIUS, findet sich in den Rhizomen von Trisetum alpestre und verwandten Gräsern, in den frischen Knollen von Arrhenaterum bulbosum (HARLAY, C. r. 132, 423), sowie in gewissen Theilen von Baldingera arundinacea, ist aber nach WALLACH (B.

21, 396) möglicherweise mit Irisin bezw. Phleïn identisch. Es stellt ein feines, weisses, nicht zerfliessliches Pulver doppeltbrechender Sphärokrystalle dar, schmilzt wasserhaltig bei 209°, wasserfrei bei 220°, besitzt bei 100° getrocknet das specifische Gewicht 1,522, und zeigt für $c = 5$ und $t = 12°$ $\alpha_D = -38{,}89$ bis $-44{,}47°$; in Alkohol ist es unlöslich, in kaltem Wasser aber recht leicht löslich, denn 100 Theile nehmen bei 9° schon 22,8 Proc. auf. Durch Ptyalin und Diastase wird es nicht, durch das Enzym von Aspergillus niger nur wenig verändert (HARLAY, a. a. O.). Graminin reducirt ammoniakalische Silberlösung, nicht aber FEHLING'sche Lösung, löst sich in kalter starker Salzsäure, giebt mit Barytwasser einen weissen Niederschlag, und liefert bei der Hydrolyse Fruktose.

11. Triticin, $C_{36}H_{60}O_{30} = 6(C_6H_{10}O_5)$. Diesen bereits von MARGGRAF in der Queckenwurzel (Triticum repens) beobachteten Stoff isolirten später REIDEMEISTER (C. 80, 808) und MÜLLER (A. ph. III, 2, 500), während EKSTRAND, JOHANSON und MAUZELIUS (a. a. O.) ihn auch in den Wurzelknollen von Dracaena australis und rubra nachwiesen. Triticin ist in der Regel ein weisses, glänzendes, stark hygroskopisches, sehr zerfliessliches Pulver, das wasserfrei bei 160°, wasserhaltig viel niedriger (120 bis 160°) schmilzt, und je nach Wassergehalt und Reinheit Drehungen zeigt, die zwischen $\alpha_D = -36{,}61$ bis $-41{,}07°$ (für $c = 5$), und $\alpha = -43{,}5$ bis $-50{,}1°$ schwanken; durch systematische sorgfältige Reinigung kann es aber nach KELLER auch in Sphärokrystallen erhalten werden, und zeigt dann regelmässig $\alpha_D = -49{,}5$ bis $-50{,}6°$. Es ist in Alkohol und Aether unlöslich, in Wasser aber sehr leicht löslich, und aus dieser Lösung kann man, ganz wie beim Lävulin, ein Hydrat $C_6H_{10}O_5 + H_2O$, bezw. ein Alkoholat $C_6H_{10}O_5 + C_2H_6O$, abscheiden. Triticin ist nicht gährungsfähig, und reducirt FEHLING'sche Lösung kaum, heisse Goldchlorid- und ammoniakalische Silberlösung aber erheblich; es liefert Verbindungen mit Kalium, Baryum und Blei, ein Nitrat, und eine Sulfosäure, die jedoch sämmtlich ungenügend charakterisirt sind, wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt, und ergiebt beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren, sowie unter dem Einflusse der Diastase (nicht aber des Invertins) Fruktose. Identität mit Irisin ist nach TOLLENS sowie nach KELLER nicht unmöglich.

12. Scillin oder Sinistrin, $(C_6H_{10}O_5)_n$, bildet nach SCHMIEDEBERG (H. 3, 112), REIDEMEISTER (a. a. O.), und RICHE und REMONT

(A. ch. III, 18, 60; A. ch. V, 2, 291) einen Bestandtheil der weissen und rothen Meerzwiebel, und ist ein weisses hygroskopisches Pulver, das sich leicht in heissem Wasser, nicht in absolutem Alkohol löst, und ein Hydrat, $3(C_6H_{10}O_5) + H_2O$, sowie ein Alkoholat, $2(C_6H_{10}O_5) + C_2H_6O$, liefert; nach KELLER ist es aber auch in Sphärokrystallen gewinnbar. Es zeigt Linksdrehung, $\alpha_D = -34{,}61$ bis $-41{,}35^0$, nach KELLER -44 bis -48^0, ist nicht gährungsfähig, reducirt kochende FEHLING'sche Lösung, giebt mit Barytwasser in concentrirter Lösung einen Niederschlag $2(C_6H_{10}O_5) . BaO$, geht auch Verbindungen mit Kalium, Calcium und Blei ein, wird durch ammoniakalischen Bleiessig gefällt, durch Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt, und durch die Einwirkung von Säuren oder Diastase in Fruktose übergeführt.

13. Lävulan. Das Lävulan, $C_6H_{10}O_5$, kommt in den Melassen der Rübenzuckerfabriken vor, und scheidet sich beim Stehen von Melassenlösungen zuweilen in roher, gallertiger Form aus, in der es in Wasser und Alkohol unlöslich, jedoch löslich in heisser Kalkmilch ist. Das, aus dieser Lösung abgeschiedene, gereinigte, und durch Alkohol gefällte Lävulan ist, in noch wasserhaltigem Zustande, in kaltem und heissem Wasser löslich; völlig durch Alkohol entwässert, bildet es ein weisses, amorphes, höchst hygroskopisches Pulver vom Smp. 250^0, zeigt in wässeriger Lösung für $c = 5$ bis 30 die Drehung $\alpha_D = -221^0$, ist aber in kaltem Wasser unlöslich. In heissem Wasser löst es sich, und noch die Lösung in 200 Theilen Wasser gesteht beim Erkalten zu einer Gallerte; durch einstündiges Kochen geht jedoch diese Eigenschaft verloren. Das Lävulan reducirt FEHLING'sche Lösung nicht, wird von Bleizucker gar nicht, von Bleiessig nur in sehr concentrirter Lösung gefällt, giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure (entgegen einer anfänglichen irrthümlichen Angabe) keine Schleimsäure, und geht beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 120^0 quantitativ in Fruktose über (LIPPMANN, B. 14, 1509 und 25, 3216; Z. 31, 669).

Eine von LAXA (Z. B. 26, 122) beobachtete Gallerte, die bei einer Art schleimiger Gährung des Rohrzuckers durch Clostridium gelatinosum entsteht, scheint identisch mit Lävulan zu sein.

14. Lävan. In den Säften und Syrupen der Rohrzuckerfabriken, aber auch auf Rohr- und Rüben-Zuckern, an Zuckerrüben und Rübensamen, sowie in Rübenböden, kommt nach GREIGH-SMITH und STEEL (S. C. II, 4, 481; 5, 448) und nach VELICH (Z. B. 27, 475; Chz. 27, R. 60) Bac. laevaniformans in

zahlreichen, sehr wandlungsfähigen Varietäten vor; er vergährt Glykose und Fruktose, giebt aber weder aus diesen, noch aus Maltose oder Laktose Schleim, sondern nur aus Rohrzucker, der am besten bei 37°, unter starker Inversion vergohren wird, wobei bis 3 Proc. Schleim, aber weder Säuren noch Mannit entstehen. Der Schleim, Lävan genannt, ist eine weissliche amorphe Masse vom Smp. 200°, quillt mit kaltem Wasser zu einer gummösen, opalisirenden, nicht gelatinirenden Flüssigkeit auf, ist unlöslich in Alkohol, und zeigt für $c = 1$ $\alpha_D^{20} = -40^{\circ}$. Die Oxydation ergiebt nur Oxalsäure, die Hydrolyse nur d-Fruktose. Strontian- und Baryt-Wasser, sowie ammoniakalischer Bleiessig, nicht aber Bleiessig allein, fällen weisse, unlösliche Verbindungen. FEHLING-sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung werden nicht reducirt.

15. Hefen-Lävulan. Ein Stoff, den man zweckmässigerweise mit diesem Namen bezeichnen kann, bildet einen Bestandtheil der Hefe, bezw. des Hefengummis, und ist aus dem concentrirten zweiten oder dritten wässerigen Hefenauszuge mittelst einer, durch Natron stark alkalisch gemachten Kupferlösung fällbar; beim Digeriren stärkefreier Presshefe mit Chloroformwasser, wobei die sogenannte Selbstgährung nicht eintritt, liefert die Hydrolyse dieses Lävulans durch ein, der Diastase ähnliches Enzym, viel Fruktose, und zwar häufig 4 bis 8 Proc. der Hefen-Trockensubstanz (SALKOWSKI, C. 89, 591 und 91, 224; H. 13, 506). Einwänden gegenüber, die CREMER betreffs dieser Schlussfolgerungen erhob (Biol. 31, 2; Z. 44, 490), gab SALKOWSKI später zu, dass sie allerdings nicht mit völliger Sicherheit festständen, immerhin aber grosse Wahrscheinlichkeit besässen (Biol. 32, 468). Nach BAU (Chz. 17, 1874) verhält sich auch frische Hefe anscheinend anders als solche, die nach dem Waschen und Abpressen bei 30 bis 35° getrocknet, dann langsam bis 100° erwärmt, und bei dieser Temperatur sechs Stunden erhalten wurde, denn aus letzterer lässt sich mit Wasser überhaupt kein Zucker ausziehen.

Einen den vorbeschriebenen Stoffen ähnlichen, erwähnt LINDET unter dem Namen Weingummi, giebt aber ausser dem Drehungsvermögen, $\alpha_D = -106^{\circ}$, und der Entstehung von Fruktose bei der Hydrolyse, keine näheren Eigenschaften an (Bl. Ass. 13, 163).

Fruktose-haltiger Substanzen von Hemicellulosen-Charakter, sowie des Lävulo-Mannans der Elfenbeinnuss, ist schon weiter

oben Erwähnung geschehen, desgleichen der angeblichen Abspaltung von geringen Antheilen Fruktose aus α-Galaktan (LINDET, Bl. Ass. 20, 1223).

Producte des Thierreiches enthalten ebenfalls zuweilen Fruktose; im Honig ist diese stets neben d-Glykose zugegen, und ihr Procentgehalt steigt häufig bis zu 45 oder 50 Proc. an (BLYTH und VILLIERS, B. 12, 671; GRÉGOIRE, Bl. B. 7, 148), d. h. die Zusammensetzung des Zuckergemisches nähert sich mehr oder weniger jener des Invertzuckers (s. diesen). Auffällig grosse Mengen Fruktose, nämlich 60 bis 62 Proc., fand HERISSON im Eucalyptushonig auf (Chz. 12, 1396), dieses Ergebniss ist aber von anderer Seite, wie es scheint nicht mit Unrecht, angezweifelt worden.

Im normalen Harne tritt Fruktose, bei manchen Individuen nach Genuss grösserer Mengen Süssigkeiten oder Champagner, vorübergehend auf (MORITZ, C. 91, 721; HAYCRAFT, H. 19, 137; SCHWARZ, Bioch. 1, 633), ohne dass solche alimentäre Fruktosurie (früheren Annahmen gemäss) irgendwie mit Erkrankungen der Leber zusammenhinge (LANDSBERG, Bioch. 1, 752); auch findet sie sich (zuweilen neben Glykose oder Rohrzucker, zuweilen als einzige Zuckerart) in gewissen krankhaften, namentlich diabetischen Harnen, und zwar meist in wachsender Menge bei Einführung von Stärke-haltiger Nahrung (SEEGEN, B. 18, R. 457 und Chz. 8, 1809; COTTON, Bl. II, 33, 546; KÜLZ, Biol. 27, 228; BRETET, Chz. 21, R. 283; LE GOFF, Chz. 22, 1037; ROSIN und LABAND, Bioch. 1, 13); unter Umständen kann sie die Rechtsdrehung gleichzeitig vorhandener Glykose völlig verdecken (LION, Chz. 27, R. 194). Die Beurtheilung solcher Harne muss jedoch stets mit grösster Vorsicht geschehen, da nicht selten andere linksdrehende Bestandtheile vorhanden sind, z. B. Glykuronsäure-Verbindungen (PANSINI, C. 95, 166). Fruktose selbst wird übrigens auch vom Organismus vieler Diabetiker mehr oder weniger vollständig assimilirt, und nicht oder kaum im Harne wieder ausgeschieden, worüber weiter unten noch Näheres zu berichten sein wird.

Im Hundeharne kommt Fruktose nach der Fütterung mit Schilddrüsen vor (PORGES, Chz. 24, R. 102); auch scheint sie mitunter im Hundeblute aufzutreten (LÉPINE und BOULUD, C. r. 133, 138). Im normalen menschlichen Blutserum und auch in anderen Gewebeflüssigkeiten fanden sie NEUBERG und STRAUSS (H. 36, 227) häufig, besonders nach Darreichung von Fruktose, und im diabetischen Blute ROSIN und LABAND (a. a. O.) oft in beträchtlicher Menge neben Glykose, zuweilen aber auch allein. Die bei

der Hydrolyse des Globulins aus Pferdeblut auftretende Fruktose ist wahrscheinlich erst ein Product der Umlagerung primär entstandener Glykose (LANGSTEIN, M. 24, 445).

Auf dem Wege chemischer Umwandlung glaubte zuerst BERTHELOT, Fruktose aus Mannit, vermittelst einer Art bei längerem Stehen mit Testikelgewebe eintretender Gährung erhalten zu haben (A. ch. III, 50, 369), doch zeigte BERTRAND (C. r. 133, 887), dass nicht Fruktose, sondern Dioxyaceton entsteht, und auch nicht unter dem Einflusse des Testikelgewebes, sondern unter jenem gewisser diesem anhaftender Bacterien. Eine fast quantitativ verlaufende Oxydations-Gährung, bei der d-Mannit in d-Fruktose übergeführt, diese aber nicht weiter verändert wird, hatte BROWN bereits für Bacterium xylinum und Bacterium aceti nachgewiesen (S. 49, 172 und 432; 50, 463; 51, 638), und PÉRÉ für Bacillus subtilis (C. 96b, 711). Auch nach VINCENT und DELACHANAL (C. r. 125, 716) ergiebt Bact. xylinum aus Mannit in dreiprocentiger Nährstoff-haltiger Lösung fast glatt d-Fruktose, am besten bei 30°; Bact. aceti HANSEN wirkt nach SEIFERT nur ziemlich schwach, Bact. Pasteurianum und Bact. Kützingianum kaum merklich (Chz. 21, R. 225).

Durch Oxydation von Mannit mit Salpetersäure soll nach BERTHELOT, sowie nach SCHEIBLER (Z. 24, 329), ebenfalls Fruktose entstehen; den Untersuchungen GORUP-BESANEZ's zufolge (A. 118, 257) handelt es sich jedoch hierbei nicht um d-Fruktose, sondern um die inactive sogenannte Mannitose (s. weiter unten), und auch DAFERT (B. 17, 227; Z. 34, 574) gewann bei dieser höchst verwickelten Reaction ein nur sehr schwach linksdrehendes oder gar nicht drehendes, übrigens nicht ganz reines Product. Auch der, bei der Oxydation des Mannits sowie des Sorbits mit Kaliumpermanganat, Hydroperoxyd, Brom, u. s. f., erhaltene und als d-Fruktose angesprochene Zucker, ist bisher niemals völlig rein dargestellt worden.

Unzweifelhaft entsteht aber d-Fruktose durch Reduction des d-Glykosons aus d-Glykose mittelst Zinkstaub und Eisessig (FISCHER, B. 22, 87 und 23, 2121), sowie durch Einwirkung von Natriumnitrit auf eine eiskalte Lösung von saurem oxalsaurem Isoglykosamin (Fruktosamin) in zehn Theilen Wasser (FISCHER und TAFEL, B. 20, 2569); diese bemerkenswerthen Reactionen vermitteln demnach den Uebergang von d-Glykose zu d-Fruktose.

Auf die wechselseitigen theilweisen Umlagerungen von d-Glykose, d-Mannose und d-Fruktose unter dem Einflusse ver-

dünnter Alkalien ist schon weiter oben hingewiesen worden; neben der Entstehung von d-Fruktose lässt übrigens die Theorie auch die weiterer Ketosen voraussehen (LOBRY DE BRUYN, R. 16, 259 und 278). Eine Angabe ROSIN's (Chz. 27, 172) über Entstehung von Fruktose beim Kochen von Glykose mit Wasser oder verdünnten Säuren bedarf der Nachprüfung.

Endlich wird Fruktose noch durch Hydrolyse zweier ihrer anhydridartigen Abkömmlinge erhalten, des Lävulosans und des Lävulosins. Das erstere bildet sich nach GÉLIS (A. ch. III, 57, 234) beim raschen Erhitzen des Rohrzuckers auf 160°, wobei er nach der Gleichung $C_{12}H_{22}O_{11} = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{10}O_5$ in ein Gemenge von d-Glykose und Lävulosan zerfällt, aus dessen wässeriger Lösung man den Traubenzucker durch Vergährung mit Hefe entfernen kann; das verbleibende Lävulosan ist eine amorphe, farb- und geschmacklose Masse, zeigt Rechtsdrehung (etwa $\alpha j = +15°$), die durch Zusatz von Bleiessig erheblich erhöht wird (DEGENER, Z. 36, 346), wirkt etwa halb so stark reducirend wie d-Glykose, und giebt beim Kochen mit verdünnten Säuren oder mit Wasser unter Druck, leicht und rasch reine Fruktose. Nach der Methode von WILL und LENZE nitrirt, liefert es zwei isomere Trinitrate (B. 31, 78): α-Lävulosan-Trinitrat, $C_6H_7(NO_2)_3O_5$, bildet Warzen glänzender Nadeln vom Smp. 137 bis 139°, zersetzt sich bei 145°, ist bei 50° viele Monate lang beständig, löst sich schwer in kaltem Alkohol, leicht in Methylalkohol, Aceton, und Eisessig, zeigt für $c = 1$ $\alpha_D^{20} = +62°$ (in Methylalkohol), und reducirt langsam heisse FEHLING'sche Lösung; β-Lävulosan-Trinitrat krystallisirt in Aggregaten feiner Kügelchen vom Smp. 48 bis 53°, zersetzt sich bei 135°, verliert bei 50° schon in einer Woche 1 bis 3 Proc. an Gewicht, ist auch in kaltem Alkohol leicht löslich, und zeigt in dieser Lösung für $c = 5$ $\alpha_D^{20} = +20°$.

Lävulosin beobachtete WOHL (B. 23, 2094) beim Erwärmen concentrirter Fruktoselösungen mit sehr geringen Mengen Salzsäure; es wird weiter unten näher besprochen werden.

Darstellung. Die Darstellung der Fruktose aus Invertzucker führte zuerst DUBRUNFAUT aus (C. r. 25, 307), und sie geschieht nach seiner, von ihm selbst (C. r. 69, 1366), von GIRARD (Bl. I, 33, 154), WEIZSAECKER und JUNGFLEISCH (J. fabr. 31, 34), sowie WINTER (Z. 37, 796) verbesserten Methode, am geeignetsten auf nachstehende Weise: Man invertirt 700 g Rohrzucker in zehnprocentiger Lösung durch zwölfstündiges Erwärmen mit 14 ccm Salzsäure auf 60°, kühlt diese Lösung auf —5° ab, mischt auf

je 10 g des verarbeiteten Rohrzuckers 6 g frisches, zu feinstem Staube gesiebtes, aus Marmor bereitetes Kalkhydrat hinzu, rührt $2^1/_2$ Minuten kräftig um, und filtrirt sofort durch einen Kühltrichter in ein zweites Gefäss. Die Masse, die anfangs eine feine milchige Trübung zeigte, scheidet in der Kälte allmählich feine seidenglänzende Nadeln von Calcium-Fruktosat aus, die man nach 24 Stunden in einer Handcentrifuge von der Mutterlauge trennt, mit Eiswasser ausdeckt, und trocken schleudert; die gereinigte Calciumverbindung suspendirt man in kaltem Wasser (20 bis 25° C.), zerlegt sie vorsichtig mit Oxalsäure, beseitigt deren Ueberschuss durch genaues Ausfällen mit Marmorpulver, oder besser mit reinem, nach PÉLIGOT's Angabe bereitetem Calcium-Fruktosat (s. unten), und concentrirt das Filtrat entweder durch Verdampfen bei möglichst niedriger Temperatur im Vacuum, unter Durchleitung eines indifferenten Gasstromes, oder durch wiederholtes theilweises Ausfrieren in einer Kältemischung, wobei das Eis jedesmal durch starkes Abpressen der (zu etwa $^1/_3$ gefrorenen) Masse abgeschieden werden muss. Spuren gelöst gebliebenen Calciumoxalates entfernt man am besten durch Fällen mit Alkohol.

Die Concentration der Invertzuckerlösung, sowie die Zeitdauer des Rührens (nach DUBRUNFAUT's ursprünglicher Vorschrift) so gross zu wählen, dass nach dem Einrühren des Kalkhydrates die ganze Flüssigkeit unter Temperaturerhöhung zu einer halbfesten krystallinischen Masse erstarrt, empfiehlt sich bei Darstellungen in kleinerem Maassstabe nicht, weil weder durch wiederholtes Auspressen, noch durch Auswaschen mit Eiswasser auf einer Saugpumpe, eine so völlige und rasche Reinigung des Calcium-Fruktosates zu erzielen ist, wie durch Krystallisation; mit Vortheil ist aber dieses Verfahren da anwendbar, wo es sich um die Ausscheidung der Fruktose im Grossen, und aus stark verunreinigten Lösungen handelt, z. B. aus invertirter Melasse nach SCHERING (Ö. 22, 108; N. Z. 33, 72), oder aus mit angesäuertem Wasser hergestelltem Cichorien-Extract nach NICOLAI (Z. 53, 861). Zwecks beschleunigter Abscheidung und Reinigung des Calcium-Fruktosates hat DUBRUNFAUT (C. r. 25, 307) vorgeschlagen, die Invertzuckerlösung zunächst in Gährung zu versetzen, und diese zu unterbrechen, sobald sie etwas mehr als zur Hälfte verlaufen ist; die leichter gährende d-Glykose ist dann fast völlig zersetzt (s. hierüber weiter unten), und die Fruktoselösung daher weit reiner und reactionsfähiger. Die Zerlegung des unmittelbar oder nach

vorheriger Vergährung der Invertzuckerlösung gewonnenen Calcium-Fruktosates erfolgt nach SCHERING (a. a. O.) am zweckmässigsten, indem man die feste oder halbfeste, möglichst trocken gesaugte Masse, in einem mit Rührwerk versehenen Gefässe, bei niedriger Temperatur (keinesfalls bei mehr als 5° C.) mit Kohlensäure unter Druck behandelt; es tritt rasch Verflüssigung ein, indem die in Freiheit gesetzte Fruktose den Rest des Calcium-Fruktosates leicht auflöst, und nach Beendigung der Operation kann man durch blosses Abcentrifugiren wasserhelle Syrupe von 30 und mehr Procenten Fruktosegehalt erhalten. In Gegenwart bereits fertiger Fruktoselösung kann man das Calcium-Fruktosat auch ohne Druck zerlegen, doch ist dieses Verfahren weniger vortheilhaft. Will man den Fruktosesyrup noch weiter concentriren, so setzt man allmählich so viel einer schwachen Säure (am besten Phosphorsäure) zu, dass er nach dem Eindicken noch ganz schwach sauer reagirt; die selbst gegen Spuren von Alkalien und Carbonaten von Alkalien oder alkalischen Erden höchst empfindliche Fruktose erhält sich dann völlig ungefärbt und unzersetzt.

Nach HERZFELD lässt sich auch durch Behandlung kalter verdünnter Invertzuckerlösungen mit feinst gemahlenem Aetzkalke, in der zur Darstellung von Zuckerkalk üblichen Weise (s. bei Rohrzucker), die Fruktose fast vollständig in Gestalt einer Calciumverbindung ausfällen, die man dann, wie angegeben, weiter zerlegt.

Aus den nach den vorstehend beschriebenen Verfahren erhaltenen, weissen oder blassgelben Syrupen die Fruktose in fester Form abzuscheiden, gelang zuerst JUNGFLEISCH und LEFRANC (C. r. 93, 547; Z. 31, 916), indem sie durch wiederholte Behandlung mit kaltem, absolutem Alkohol, der nur wenig Fruktose löst, deren Hauptmasse vom Wasser und den sonstigen Beimischungen organischer Natur zu befreien vermochten, ohne zugleich die Entstehung von Entwässerungsproducten zu veranlassen. Beim längeren Stehen des so gereinigten Syrupes an einem kühlen Orte und in einem gut verschlossenen Gefässe, schiesst alsbald Fruktose in feinen Nadeln an, und schliesslich erstarrt die ganze Lösung zu einem Krystallbrei; löst man den gereinigten Syrup in warmem, absolutem Alkohol, so scheidet sich zwar beim Abkühlen der grösste Theil unverändert wieder ab, aus dem gelöst gebliebenen Antheile lassen sich aber leicht und rasch sehr reine Krystalle gewinnen.

Eine directe Reindarstellung von Fruktose aus Invertzucker-

syrup mittelst absoluten Alkohols gelingt nicht (HERZFELD und WINTER, Z. 36, 108; WINTER, Z. 37, 796), und mit absolutem Alkohol und Aether ist sie zwar ausführbar, jedoch umständlich und quantitativ unbefriedigend, weil die d-Fruktose in Alkohol und Aether noch erhebliche Löslichkeit besitzt (HERZFELD, Z. 34, 433). Nach HERZFELD und LEHMANN (Z. 34, 993) verfährt man hierbei am besten in folgender Weise: Man dampft reine, aus Rohrzucker dargestellte Invertzuckerlösung vorsichtig zur Trockne ein, nimmt den Rückstand zweimal mit absolutem Alkohol auf, und verdampft diesen jedesmal unter Umrühren, löst nochmals in absolutem Alkohol, versetzt das Filtrat mit 1 Vol. Aether, erwärmt eine Stunde unter Rückflusskühlung auf dem Wasserbade, und lässt dann die klare Lösung 36 Stunden im nämlichen Kolben bei gewöhnlicher Temperatur stehen; die d-Glykose fällt beinahe quantitativ aus, und reisst dabei viel d-Fruktose mit sich nieder, der Rest der letzteren bleibt aber in der alkoholisch-ätherischen Flüssigkeit gelöst, und krystallisirt allmählich in warzenförmigen Gruppen feiner Nadeln. Es dürfte jedoch fraglich sein, ob das so dargestellte Product einheitlicher Natur und völlig rein ist (s. weiter unten).

Wie WOLFF (B. 28, 160; Z. 45, 119) zuerst zeigte, lässt sich die Trennung der Fruktose von der d-Glykose mittelst gewisser Hydrazinverbindungen der letzteren bewirken. Kocht man nach WOLFF reinen Invertzuckersyrup mit einer zur Bindung des Traubenzuckers etwas mehr als ausreichenden Menge Benzhydrazid in absolut alkoholischer Lösung sechs Stunden unter Rückflusskühlung, verdampft hierauf im Wasserbade fast zur Trockne, und extrahirt mit möglichst wenig Alkohol, so wird wesentlich nur Fruktose gelöst, die man durch wiederholtes Fällen mit Aether, Krystallisiren aus Alkohol, und Absaugen mit wenig Alkohol, vom restlichen Benzhydrazide befreien kann. Ueber bessere, später aufgefundene, analoge Trennungs-Verfahren s. weiter unten.

Ein viel bequemeres und zweckmässigeres Ausgangsmaterial als der Invertzucker, ist, wie bereits DUBRUNFAUT (a. a. O.) angab, das Inulin. DUBRUNFAUT empfahl, einen Theil reinstes, wo möglich aschenfreies Inulin mit fünf bis sechs Theilen halb- bis einprocentiger Schwefelsäure im Wasserbade zu digeriren, bis Alkohol keine Fällung mehr giebt, hierauf vorsichtig mit Baryumcarbonat zu neutralisiren, und das mit Knochenkohle entfärbte Filtrat einzudampfen. Wesentlich verbesserte Vorschriften gaben HERZFELD (Z. 34, 433), HÖNIG und SCHUBERT (M. 8, 544; Z. 37, 999), sowie

Hönig und Jesser (M. 9, 563; Z. 38, 1027); Letztere dampften die wässerige Fruktoselösung unterhalb 100° sehr allmählich zum Syrupe ein, liessen diesen zwei bis drei Tage im Vacuum über Schwefelsäure stehen, und verrührten ihn dann mit einigen Krystallen fertiger Fruktose, wobei er rasch zu einer festen Masse schöner Nadeln gesteht; Herzfeld dagegen reinigte den anfänglich gewonnenen Syrup durch Behandlung mittelst völlig entwässertem, absolutem Alkohol und Aether bei sehr tiefer Temperatur. Aehnlich verfuhren auch Jungfleisch und Lefranc (C. r. 95, 547; Z. 31, 916), doch gelang es auch ihnen nicht, die Entstehung syrupöser, angenehm obstartig riechender, dunkel gefärbter Zersetzungsproducte zu vermeiden, deren Gegenwart die Abscheidung der Fruktose in hohem Maasse verzögert und erschwert. Um den schädlichen Einfluss der höheren Temperaturen zu vermeiden, empfahl Wiechmann (Z. 41, 331), das Inulin in der Kälte zu hydrolysiren, indem man 18 g davon mit 36 ccm Schwefelsäure vom specifischen Gewichte 1,84, nebst 516 ccm Wasser, während neun Tagen stehen lässt, hierauf genau mit Barythydrat neutralisirt, und das Filtrat vorsichtig concentrirt. Nach Wohl (B. 23, 2208) ist indessen das eigentlich schädigende Element nur in zweiter Linie in der hohen Temperatur zu suchen, in erster hingegen in der Einwirkung einer zu grossen Säuremenge; er räth daher in folgender Weise zu verfahren: In einen Erlenmeyer'schen 500 ccm-Kolben bringt man 50 ccm Wasser, 200 g Inulin und, — je nachdem dieses ganz rein ist, bis 0,2 Proc., oder 0,2 bis 0,4 Proc. Asche enthält —, 0,01 Proc., bezw. 0,1 Proc. oder 0,10 bis 0,16 Proc. Salzsäure, erhitzt den in siedendes Wasser eingesetzten Kolben 30 Minuten unter öfterem Umrühren, neutralisirt mit Calciumcarbonat, giesst die dicke Masse in einen Liter warmen absoluten Alkohol, setzt eine Messerspitze Knochenkohle zu, filtrirt nach 12 Stunden von einer geringen Menge syrupösen Rückstandes ab, und trägt einige Krystalle Fruktose ein; man kann jedoch auch, gelinde erwärmend, im Vacuum zum dicken Syrup concentriren, diesen mit einigen Krystallen Fruktose verrühren und zwei bis drei Tage im Vacuum über Schwefelsäure stehen lassen, die krystallinisch erstarrte Masse in drei bis vier Theilen absoluten Alkohols lösen, und die nach 12 Stunden abfiltrirte Flüssigkeit mit einigen Fruktosekrystallen verreiben; binnen 24 Stunden erhält man so $^1/_3$, nach drei Tagen noch $^1/_6$ des Syrupes an reiner, wasserfreier Fruktose. Wohl's Vorschrift hat Ost (F. 29, 648) in jeder Hinsicht bewährt

gefunden und erklärt sie, unter Einfügung der nachstehenden geringen Modificationen, für die beste und sicherste Darstellungsweise der Fruktose: Man erhitzt 100 g Inulin von 1 Proc. Aschengehalt mit 250 g Wasser und 0,5 g Salzsäure 30 Minuten lang im siedenden Wasserbade, neutralisirt mit 1,5 g Natriumcarbonat, engt auf dem Wasserbade bei 60° C., und zuletzt durch Verdunsten über Schwefelsäure zum dicken Syrup ein, zieht diesen mit absolutem Alkohol aus, lässt 24 Stunden stehen, und rührt in die klare abgegossene Lösung einige Krystalle Fruktose ein; binnen drei Tagen scheidet dann die Flüssigkeit fast alle Fruktose aus, und diese ist nach einmaligem Umkrystallisiren vollkommen rein. Nach Düll (Chz. 19, 216; Z. 45, 550) erwärmt man zehnprocentige wässerige Inulinlösung mit 0,5 Volumprocenten Oxalsäure eine Stunde im siedenden Wasserbade, sättigt heiss mit Calciumcarbonat, concentrirt das Filtrat vorsichtig auf dem Wasserbade, verdrängt das Wasser durch allmählichen Zusatz 95 procentigen Alkohols, nimmt den Syrup mit Alkohol von 95 Proc. auf, setzt der etwa 30 procentigen, bei 25 bis 30° C. gesättigten Lösung einen minimalen Ueberschuss absoluten Alkohols zu, lässt den schwachen Niederschlag absitzen, und verrührt die abgegossene klare Flüssigkeit mit einigen fertigen Fruktosekrystallen; sie erstarrt dann binnen Kurzem zu einer prachtvoll weissen Masse büschelförmig vereinigter Nadeln, die man absaugt, mit absolutem Alkohol und Aether entwässert, und im Vacuum über Schwefelsäure trocknet.

Handelt es sich nur um rasche Darstellung einer Fruktosehaltigen Lösung, z. B. als Vorlesungsversuch, so kann man nach Fischer (B. 23, 2125) auch eine erkaltete Lösung von 5 g Mannit und 12 g Krystallsoda in 40 ccm Wasser mit 5 g Brom durchschütteln, mit schwefliger Säure entbromen, und mit Alkali übersättigen; nach fünf Minuten langer Einwirkung des Bromes enthält die Flüssigkeit schon viel Fruktose, ist linksdrehend, und wirkt stark reducirend.

Formel. Aus den Untersuchungen von Herzfeld und Winter (Z. 36, 108; A. 244, 274), Winter (Z. 37, 796; A. 244, 295), Hönig und Schubert (M. 8, 559; Z. 37, 999), sowie Hönig und Jesser (M. 9, 562; Z. 38, 1027), ergiebt sich übereinstimmend die Richtigkeit der schon von Dubrunfaut, Péligot, Berthelot und anderen Forschern aufgestellten Formel $C_6H_{12}O_6$ für die reine Fruktose; dass diese Formel auch der wirklichen Moleculargrösse entspricht, geht aus den Beobachtungen Düll's

(Chz. 19, 216), sowie aus den von BROWN und MORRIS (N. 57, 196) nach der Methode RAOULT's angestellten Versuchen über Invertzucker hervor. Die Constitution der Fruktose, aus der sich ihre Zugehörigkeit zu den Ketosen ersehen lässt, ist nach KILIANI (B. 19, 221) $CH_2OH.(CHOH)_3.CO.CH_2OH$; ihre Configuration giebt FISCHER (B. 24, 2683) durch folgendes Bild wieder:

```
      CH2OH
        |
        CO
        |
  HO—C—H
        |
   H—C—OH
        |
   H—C—OH
        |
      CH2OH.
```

Synthese. Durch die bereits oben angedeutete Ueberführung des d-Glykosons und des Isoglykosamins in d-Fruktose ist eine Synthese dieser Zuckerart gegeben, da sich d-Glykoson und Isoglykosamin beide aus d-Glykose-Phenyl-Osazon gewinnen lassen, dieses selbst aber durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf synthetisch dargestellte d-Mannose oder d-Glykose erhalten werden kann (FISCHER, B. 23, 386; Z. 40, 707).

2. Physikalische Eigenschaften.

Krystalle. Aus absolut alkoholischer, methylalkoholischer, und alkoholisch-ätherischer, sowie unter Umständen auch aus reiner concentrirter wässeriger Lösung scheidet sich wasserfreie Fruktose, $C_6H_{12}O_6$, zunächst in kugeligen Gruppen, oder als Krystallbrei farbloser, feiner, seidenglänzender, bis 10 mm langer Nadeln ab, die nach JUNGFLEISCH und LEFRANC (a. a. O.) bei 95°, nach OST (F. 29, 637) bei 95 bis 105° schmelzen. Durch Umkrystallisiren erhielten HÖNIG und SCHUBERT, HÖNIG und JESSER (a. a. O.), OST (B. 24, 1636; Z. 42, 47), sowie PARCUS und TOLLENS (A. 257, 167) compacte Warzen und Krusten schöner, durchsichtiger Prismen vom specifischen Gewichte 1,6691 bei 17,5°, oder gut ausgebildete, wasserhelle, grosse und dicke, sehr harte Krystalle, die so süss wie Rohrzucker schmeckten, und gar nicht hygroskopisch, vielmehr so beständig waren, dass sie, wenn nach mehrtägigem Stehen in feuchter Luft etwas zerflossen, doch im

warmen Zimmer bald wieder völlig erhärteten. PIONCHON (C. r. 124, 1523) giebt als specifisches Gewicht nur 1,555 an. Nach SCHUSTER (M. 8, 559; Z. 37, 999) gehören die Krystalle der wasserfreien Fruktose dem rhombischen Systeme an, besitzen das Axenverhältniss $a:b:c = 0{,}8001:1:0{,}9067$ und den Axenwinkel 65° 10′, zeigen einzeln aufgewachsen prismatischen, zu Gruppen vereint pyramidalen Habitus, und neigen zur Zwillingsbildung und Hemimorphie; ihre optischen Eigenschaften erinnern an jene des weinsauren Kalium-Natriums und Ammonium-Natriums, und würden mit der Existenz zweier enantiomorpher Formen der Fruktose wohl vereinbar sein.

Ein Hydrat der Fruktose, das schon JUNGFLEISCH und LEFRANC wahrgenommen hatten, gewannen HÖNIG und JESSER (a. a. O.) durch mehrtägiges Stehen concentrirten, mit einigen festen Krystallen verrührten Fruktosesyrupes im Vacuum über Schwefelsäure; dieses Hydrat hat die Formel $(C_6H_{12}O_6)_2 + H_2O$, verliert sein Krystallwasser leicht schon beim andauernden Stehen über Schwefelsäure, und krystallisirt in langen, weissen Nadeln, oder in prachtvollen, glänzenden Wavellitgruppen.

Die Existenz eines von SULZ beobachteten Hydrates $C_6H_{12}O_6 + H_2O$, dessen Wassergehalt schon beim Stehen über Schwefelsäure entweichen soll, bleibt vorerst fragwürdig.

Die von HERZFELD (Z. 34, 433), LEHMANN (Z. 34, 993), HERZFELD und WINTER (Z. 36, 108; A. 244, 274), sowie WINTER (Z. 37, 796; A. 244, 295) aus Inulin und Invertzucker gewonnene, und als Fruktose beschriebene Substanz, krystallisirte aus absolutem Alkohol oder Alkoholäther in warzenförmigen Gruppen schöner Nadeln von grosser Zerfliesslichkeit und Hygroskopicität, zersetzte sich, auch wenn von Alkohol völlig befreit, schon bei 50° unter Bräunung, und bei 60 bis 65° bereits unter Wasserabspaltung, konnte nur im Vacuum mittelst Phosphorsäureanhydrid unter völligem Luftausschlusse getrocknet werden, und entsprach dann der Formel $C_6H_{12}O_6$. Diese Eigenschaften, sowie auch das abweichende Drehungsvermögen (s. unten), weisen darauf hin, dass die betreffende Substanz nicht d-Fruktose gewesen sein kann. HERZFELD (M. 9, 571 und Z. 38, 1040) hielt zunächst das Vorliegen einer besonderen Modification oder einer zweiten, gleichzeitig entstandenen Zuckerart für möglich, LIPPMANN (Chz. 9, 42) vermuthete die Gegenwart von Entwässerungsproducten, deren thatsächliche Entstehung durch die unter diesen Um-

ständen unvermeidliche weitgehende Reversion WOHL (B. 27, 2094) später nachwies (s. unten bei Lävolusin), HÖNIG und SCHUBERT die von rechtsdrehenden Dextrinen (was aber für die aus Invertzucker gewonnenen Präparate nicht gelten kann), WINTER endlich ist der Ansicht (Z. 37, 796), dass sich aus den alkoholischen Lösungen überhaupt nicht Fruktose krystallinisch abgeschieden habe, sondern ein Fruktose-Alkoholat oder Fruktose-Aethylat, etwa $C_6H_{11}(C_6H_5)O_6$. Dieses nämliche Product erhalte man, beim raschen Eindicken alkoholischer Lösungen, als amorphe, weisse, halbfeste, undurchsichtige Paste, die etwas hygroskopisch sei, und auch nach Vertreibung allen Alkohols immer noch die Jodoform-Reaction gebe, während der Eindampfrückstand einer wässerigen Lösung der Fruktose selbst stets syrupös, durchsichtig, und stark hygroskopisch befunden werde. Die analytisch gefundenen Zahlen, die gut zur Formel $C_6H_{12}O_6$ passen, stehen allerdings mit WINTER's Hypothese nicht im Einklange, man müsste denn annehmen, dass beim Trocknen der ursprünglichen Krystalle eine Zersetzung eintrete, und Fruktose zurückbleibe.

Specifisches Gewicht. Für das reine krystallisirte Anhydrid fanden HÖNIG und JESSER (M. 9, 562; Z. 38, 1027) bei 17,5° C. das specifische Gewicht 1,6691; PIONCHON giebt, wie erwähnt, nur 1,555 an (C. r. 124, 1523). Wässerige Lösungen des Anhydrides zeigten bei 17,5° C.:

Procente Anhydrid	Specifisches Gewicht	Procente Anhydrid	Specifisches Gewicht
6	1,021 50	16	1,065 03
7	1,025 75	17	1,069 50
8	1,030 12	18	1,073 80
9	1,034 47	19	1,078 25
10	1,038 70	20	1,082 53
11	1,043 03	21	1,087 00
12	1,047 47	22	1,091 37
13	1,051 75	23	1,095 88
14	1,056 20	24	1,100 30
15	1,060 53	25	1,104 88

OST fand bei seinen Untersuchungen (a. a. O.) folgende Werthe ($t = 20^0$):

Procente Anhydrid	Specifisches Gewicht, d_4^{20}	Procente Anhydrid	Specifisches Gewicht, d_4^{20}
1,0100	1,0021	7,8051	1,0295
1,0324	1,0022	8,9724	1,0341
1,9949	1,0062	9,8195	1,0379
2,0263	1,0063	10,5199	1,0405
4,9395	1.0177	18,5161	1,0748
4,9575	1,0178	20,2638	1,0821
4,9710	1,0178	29,7995	1,1263
		30,1157	1,1279

Wie bei der Glykose und Galaktose beobachtete Stolle (Z. 51, 355) auch bei der d-Fruktose allmähliche Veränderungen des specifischen Gewichtes der Lösungen; Näheres hierüber s. unten bei „Brechungsvermögen“.

Formeln für die Beziehungen zwischen den specifischen Gewichten und den Trockensubstanz-Gehalten von Fruktose-Lösungen suchten Brown und Morris aufzustellen (C. 95, 584 und 973).

Löslichkeit und Natur der Lösung. In Wasser, Weingeist, und nach Berthelot auch in Glycerin, ist Fruktose schon in der Kälte zu farblosen, sehr süssen Syrupen löslich; in kaltem, absolutem Alkohol löst sie sich sehr wenig, in heissem, sowie in heissem Methylalkohol reichlich (Sorokin, J. pr. II, 37, 291), in trockenem Essigester nicht, in wassergesättigtem zu 0,1 Proc. (Tanret, Bl. III, 27, 392), und in Aetheralkohol, abweichend von fast allen anderen Zuckerarten, ganz erheblich (Herzfeld, Z. 34, 433; Lehmann, Z. 34, 993). Wässerige und alkoholische Lösungen reiner Fruktose können, bei neutraler Reaction, auf dem siedenden Wasserbade ohne jede Zersetzung oder Färbung zum dicken Syrupe eingedampft werden (Ost, a. a. O.); ältere gegentheilige Angaben bezogen sich auf unreine oder nicht genügend gereinigte Präparate. Siedendes Aceton, das von d-Glykose nur etwa 5 Proc. aufnimmt, löst Fruktose fast in jedem Verhältnisse; sind jedoch beide Zuckerarten gleichzeitig zugegen, so geht auf je zwei Theile Fruktose annähernd ein Theil Glykose mit in Lösung (Beckmann, F. 35, 263). Fruktose ist nach Lobry de Bruyn (R. 18, 72) auch leicht löslich in mit Ammoniak gesättigtem Methylalkohol (in 10 ccm 8 bis 10 g), und, abweichend von fast allen anderen Zuckerarten, auch ziemlich löslich in Ammoniak-gesättigtem Aethylalkohol.

Fruktose-Lösungen reagiren gegen alle Indicatoren völlig neutral; betreffs der Ansichten über die sog. „saure Natur“ der Fruktose ist auf das bei der Glykose Bemerkte zu verweisen.

Calorische Eigenschaften. Die Verbrennungswärme der d-Fruktose ist bei constantem Volum 3755 cal. für 1 g, und 675,9 Cal. für 1 g-Mol., bei constantem Drucke 675,9 Cal. für 1 g-Mol., und die Bildungswärme beträgt 302,1 Cal. (Stohmann und Langbein, J. pr. II, 45, 305).

Als Lösungswärme fanden Brown und Pickering (S. 71, 756) für je 1 g bezw. 1 g-Mol. der birotirenden α- und der constant-drehenden β-Form (s. unten) —5,89 bezw. —1060, und —10,53 bezw. —1895 cal., es werden also beim Uebergange der α- in die β-Modification —4,64 bezw. —835 cal. absorbirt.

Die Verdünnungswärmen sind nach Jüttner (Z. Ph. 38, 110) auch bei Fruktose für alle Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur positiv, für verdünnte Lösungen aber theilweise bei 50° schon negativ. Bezeichnet man mit n die Anzahl Mole auf 1000 g Lösungsmittel, so berechnen sich aus den von Jüttner gemessenen Siedepunkts-Erhöhungen:

n	dT	n	dT
0,564	0,294	1,534	0,814
0,566	0,307	2,140	1,117
0,585	0,316	2,187	1,145
0,895	0,488	2,249	1,173
1,138	0,592	2,990	1,610
1,154	0,621	3,080	1,646
1,464	0,781	3,080	1,641
1,528	0,807		

sowie aus den Gefrierpunkts-Depressionen nach Abegg (s. unten) für $ln\frac{Po}{P}$ Werthe, die annähernd mit den directen Beobachtungen übereinstimmen.

Ueber die Gefrierpunkts-Erniedrigung t beim Lösen von Fruktose in Wasser liegen einige Versuche von Abegg vor (Z. Ph. 15, 222); bezeichnet n die Concentration in g-Mol. auf einen Liter Lösung, und n' die Anzahl Mole auf 1000 g Lösungsmittel, so hat man:

n	n'	t
0,554	0,592	1,115
1,065	1,213	2,350
1,385	1,650	3,210
2,130	2,820	5,630
2,770	4,060	8,420

Loomis (Z. Ph. 37, 407) stellte folgende Tabelle auf, in der m und m' die Anzahl Gramm-Molecüle auf 1000 g Lösung und Wasser bedeuten, Δ und $\frac{\Delta}{m}$ die beobachtete und die moleculare Gefrierpunkts-Depression, P die auf 1000 g Wasser der Lösung entfallenden Gramme Substanz, und $\frac{\Delta}{m'}$ den corrigirten Werth der molecularen Depression:

m	Δ	$\frac{\Delta}{m}$	P	m'	$\frac{\Delta}{m'}$
0,01	0,0186	1,86	1,804	0,0100	1,86
0,02	0,0375	1,88	3,613	0,0201	1,87
0,05	0,0939	1,88	9,062	0,0503	1,87
0,10	0,1890	1,89	18,235	0,1013	1,867
0,20	0,3836	1,918	36,918	0,2050	1,871

Es ist also $\frac{\Delta}{m'}$ für alle Lösungen verschiedener Concentration constant; die Extrapolation über 0,01 hinaus ergiebt auch für Fruktose in äusserster Verdünnung den Werth von 1,85 bis 1,86, also keinerlei Anzeichen auch nur der geringsten Dissociation.

Optisches Verhalten. Bereits Mitscherlich (1842) und Dubrunfaut (C. r. 42, 901) beobachteten eine erhebliche Abhängigkeit des Drehungsvermögens der Fruktose von der Temperatur; Dubrunfaut gab als Betrag an: bei 14° $\alpha_j = -106°$ (etwa $\alpha_D = -93°$), bei 52° $\alpha_j = -79{,}5°$, bei 90° $\alpha_j = -53{,}0°$. Seither sind, mit Hülfe von Präparaten der verschiedensten Herkunft und Reinheit, eine grosse Anzahl von Werthen gemessen oder berechnet worden, deren wichtigste nachstehend aufgeführt werden sollen, da sie ein lehrreiches Beispiel der Schwierigkeiten bieten, mit denen die Feststellung scheinbar ganz einfacher Constanten zuweilen verknüpft ist. Es fanden so z. B.:

Für $t = 0$, $c = 3,6$: $\alpha_D = -100,39^{\circ}$ (Vincent und Delachanal, C. r. 125, 716).
„ $t = 0$, $c = 10,0$: $\alpha_D = -101,22^{\circ}$ (Jungfleisch und Grimbert, C. r. 108, 444).
„ $t = 0$, $c = 48,75$: $\alpha_D = -105,76^{\circ}$ (Jungfleisch und Grimbert, S. ind. 34, 271).
„ $t = 5$, $c = 10,0$: $\alpha_D = -98,42^{\circ}$ (Jungfleisch und Grimbert, C. r. 108, 444).
„ $t = 7$, $c = 9,75$: $\alpha_D = -97,31^{\circ}$ (Jungfleisch und Grimbert, S. ind. 34, 271).
„ $t = 7$, $c = 48,75$: $\alpha_D = -102,20^{\circ}$ (Jungfleisch und Grimbert, S. ind. 34, 271).
„ $t = 8$, $c = 10,0$: $\alpha_D = -95,62^{\circ}$ (Jungfleisch und Grimbert, C. r. 108, 444).
„ $t = 9$, $c = 23,49$: $\alpha_D = -101,49^{\circ}$ (Hönig und Jesser, M. 9, 562).
„ $t = 12$, — $\alpha_D = -80,1^{\circ}$ (Ekstrand und Johanson, B. 21. 594).
„ $t = 12$, $c = 9,75$: $\alpha_D = -94,51^{\circ}$ (Jungfleisch u. Grimbert, a. a. O.).
„ $t = 12$, $c = 10,0$: $\alpha_D = -94,66^{\circ}$ „ „ „
„ $t = 12$, $c = 9,08$: $\alpha_D = -95,29^{\circ}$ (Hönig und Jesser, a. a. O.).
„ $t = 12$, $c = 4,88$: $\alpha_D = -93,83^{\circ}$ (Jungfleisch u. Grimbert, a. a. O.).
„ $t = 12$, $c = 1,0$: $\alpha_D = -92,5^{\circ}$ (Kiliani, B. 13, 2427).
„ $t = 14$, $c = 4,0$: $\alpha_D = -93,7^{\circ}$ „ „
„ $t = 14$, $c = 10,0$: $\alpha_D = -93,88^{\circ}$ (Jungfleisch u. Grimbert, a. a. O.).
„ $t = 14$, — : $\alpha_D = -100,0^{\circ}$ (Neubauer, B. 10, 827).
„ $t = 14$, — : $\alpha_D = -106,0^{\circ}$ (Dubrunfaut, C. r. 42, 901).
„ $t = 14,4$, $c = 23,49$: $\alpha_D = -97,54^{\circ}$ (Hönig und Jesser, a. a. O.).
„ $t = 15$, — : $\alpha_D = -80,75^{\circ}$ (Tanret, J. ph. V, 28, 57).
„ $t = 15$, — : $\alpha_D = -92,6^{\circ}$ (Prantl, a. a. O.).
„ $t = 15$, — : $\alpha_D = -93,8^{\circ}$ (O'Sullivan, Z. 42, 690).
„ $t = 15$, — : $\alpha_D = -100,0^{\circ}$ (Rotondi, C. 87, 219).
„ $t = 15$, — : $\alpha_D = -100,0^{\circ}$ (Zecchini, C. 87, 204).
„ $t = 15$, — : $\alpha_j = -103,86^{\circ}$ (Prantl, a. a. O.).
„ $t = 15$, — : $\alpha_j = -106,0^{\circ}$ (O'Sullivan, a. a. O.).
„ $t = 15$, — : $\alpha_j = -108,0^{\circ}$ (Allen, N. 42, 177).
„ $t = 15$, — : $\alpha_D = -136,4^{\circ}$ (Dragendorff, a. a. O.).
„ $t = 15$, $c = 9,08$: $\alpha_D = -93,53^{\circ}$ (Hönig und Jesser, a. a. O.).
„ $t = 16$, $c = 48,75$: $\alpha_D = -97,62^{\circ}$ (Jungfleisch u. Grimbert, a. a. O.).
„ $t = 17$, $c = 9,75$: $\alpha_D = -91,55^{\circ}$ „ „ „
„ $t = 18$, — : $\alpha_j = -130,7^{\circ}$ (Dragendorff, a. a. O.).
„ $t = 19$, $c = 7,66$: $\alpha_D = -92,23^{\circ}$ (Herzfeld, Z. 38, 1040).
„ $t = 19$, — : $\alpha_D = -93,00^{\circ}$ (Seegen, B. 18, R. 457).
„ $t = 20$, $c = 10,0$: $\alpha_D = -81,90^{\circ}$ (Wiechmann, Z. 42, 445).
„ $t = 20$, $c = 9,75$: $\alpha_D = -89,90^{\circ}$ (Jungfleisch u. Grimbert, a. a. O.).
„ $t = 20$, $c = 10,0$: $\alpha_D = -90,18^{\circ}$ „ „ „
„ $t = 20$, $c = 10,0$: $\alpha_D = -90,72^{\circ}$ (Hönig und Jesser, a. a. O.).
„ $t = 20$, $c = 10,0$: $\alpha_D = -90,76^{\circ}$ (Wohl, B. 23, 2090).
„ $t = 20$, $c = 10,0$: $\alpha_D = -92,00^{\circ}$ (Tollens, B. 24, 2000).
„ $t = 20$, $c = 10,0$: $\alpha_D = -92,25^{\circ}$ (Tollens u. Parcus, A. 257, 167).

Für $t = 20$,	$c = 8,0$	: α_D	$= - 92,86^0$	(Ost, F. 29, 637).
„ $t = 20$,	$c = 10,0$	: α_D	$= - 92,96^0$	„ „
„ $t = 20$,	$c = 10,0$	: α_D	$= - 93,01^0$	(Ost, B. 24, 1636).
„ $t = 20$,	$c = 10,0$	: α_D	$= - 93,03^0$	(Tollens, B. 24, 2000).
„ $t = 20$,	$c = 15,0$	: α_D	$= - 93,05^0$	(Kjeldahl, N. Z. 37, 23).
„ $t = 20$,	$c = 20,0$	: α_D	$= - 93,30^0$	(Grünhut, F. 36, 168).
„ $t = 20$,	—	: α_D	$= - 94,86^0$	(Kanonnikoff, C. 91 b, 852).
„ $t = 20,2$,	$c = 9,08$	: α_D	$= - 90,42^0$	(Hönig und Jesser, a. a. O.).
„ $t = 20,6$,	$c = 23,49$	: α_D	$= - 93,56^0$	„ „ „
„ $t = 22$,	—	: α_j	$= - 82,9^0$	(Dragendorff, a. a. O.).
„ $t = 22$,	$c = 3,66$	: α_j	$= - 89,74^0$	(Hönig u. Schubert, M. 8, 559).
„ $t = 25$,	„	: α_D	$= - 80,0^0$	(Fischer und Tafel, B. 20, 2569).
„ $t = 28$,	$c = 48,75$	: α_D	$= - 83,47^0$	(Jungfleisch u. Grimbert a. a. O.).
„ $t = 30,4$,	$c = 9,08$	: α_D	$= - 90,39^0$	(Hönig und Jesser, a. a. O.).
„ $t = 33,4$,	$c = 23,49$	: α_D	$= - 84,29^0$	„ „ „
„ $t = 39,9$,	$c = 9,08$	: α_D	$= - 77,16^0$	„ „ „
„ $t = 40$,	$c = 48,75$	: α_D	$= - 82,53^0$	(Jungfleisch u. Grimbert, a. a. O.).
„ $t = 44,6$,	$c = 23,49$	: α_D	$= - 76,88^0$	(Hönig und Jesser, a. a. O.).
„ $t = 52,0$,	—	: α_j	$= - 79,5^0$	(Dubrunfaut, a. a. O.).
„ $t = 90$,	—	: α_j	$= - 53,0^0$	„ „
„ ?	—	: α_D	$= - 81,99^0$	(Tollens u. Dieck, A. 198, 239).
„ ?	—	: α_D	$= - 81,3^0$	(Tanret, C. r. 116, 514).
„ ?	—	: α_D	$= - 83,6^0$	„ „
„ ?	—	: α_D	$= - 85,24^0$	(Bauer, L. V., 45, 293).
„ ?	—	: α_D	$= - 85,6^0$	(Tanret, C. r. 116, 514).
„ ?	—	: α_D	$= - 92,63^0$	(Dafert, Z. 34, 574).
„ ?	—	: α_D	$= - 94,0^0$	(Düll, Chz. 19, 216).
„ ?	$c = 12,80$	: α_j	$= -104,0^0$	(Jodin, C. r. 58, 613).
„ ?	$c = 5,00$	: α_j	$= -106,0^0$	„ „
„ ?	—	: α_j	$= -106,0^0$	(Reidemeister, C. 80, 808).

Die ausserordentlichen Differenzen dieser Werthe (von denen man die auf α_j bezüglichen, nach dem Verhältnisse $\alpha_j : \alpha_D = 1,129 : 1$, jedoch nur sehr annähernd, auf α_D umrechnen kann) beruhen zum Theile auf offenbarer Unreinheit der Präparate, z. B. einiger aus Inulin, Inulenin, Pseudoinulin, Graminin, Isoglykosamin u. s. f. dargestellten; zum Theile aber kommen in ihnen die früher unbekannten oder doch unterschätzten Einflüsse der Temperatur, der Concentration und der Birotation zum Ausdrucke, sowie die Folgen der leichten Zersetzlichkeit der Fruktose durch Wärme, Säuren u. s. w.

Was den Einfluss der Temperatur anbelangt, so hatte ihn, wie schon oben angeführt, bereits Dubrunfaut wahrgenommen, und die Zu- bezw. Abnahme der Rotation mit sinkender bezw. steigender Wärme, für je 1^0 C. auf $0,62^0$ Drehung angegeben; aus der Formel Zecchini's (C. 87, 204), nach der die

Linksdrehung der Fruktose zwischen $t = 0^0$ bis $t = 31^0$ ($100 - 0{,}70\,[t = 15]$)^0 beträgt, berechnet sich für je 1°C. $\pm 0{,}70^0$, aus den Versuchen von DAFERT (Z. 34, 574) $\pm 0{,}68^0$. In bester Uebereinstimmung mit dieser Zahl steht die von HÖNIG und JESSER (M. 9, 562) ermittelte $\pm 0{,}681^0$; es ergab sich nämlich für $c = 9{,}087$ $\alpha_D = -103{,}924 + 0{,}67142\,t$, und für $c = 23{,}4979$ $\alpha_D = -107{,}561 = 0{,}691995\,t$, woraus sich für 1°C. $\pm 0{,}681^0$, und allgemein $\alpha_D^t = -\alpha_{20}^t + 0{,}67142\,t$ ableitet. JUNGFLEISCH und GRIMBERT (S. ind. 34, 271; Z. 38, 896) fanden für $c = 9{,}750$ α_D bei 7° $-97{,}31^0$, bei 17° $-91{,}55^0$, bei 20° $-89{,}90^0$, und für $c = 48{,}75$ α_D bei 0° $-105{,}76^0$, bei 7° $-102{,}20^0$, bei 16° $-97{,}62^0$, bei 28° $-90{,}39^0$, bei 40° $-82{,}53^0$, und berechneten hieraus für 1°C. $\pm 0{,}56^0$ Drehungsdifferenz, welche Zahl jedoch weniger vertrauenswürdig erscheint als die schon vorher angeführte; das Nämliche gilt betreffs jener von WILEY (für 1°C. $\pm 0{,}63^0$ Differenz), der $\alpha_D = -108{,}26^0$ bei 0°, und $\alpha_D = -52{,}8^0$ bei 88° ermittelt hatte (Am. 18, 81). Erwähnenswerth ist es, dass beim Erwärmen einer Fruktoselösung die Drehung nicht sogleich, sondern nur allmählich auf den entsprechenden neuen Werth sinkt, und meist erst nach etwa einer halben Stunde constant wird (HERZFELD, Z. 34, 430).

Den Einfluss der Concentration bei constanter Temperatur geben, für $t = 20^0$, HÖNIG und JESSER (a. a. O.) durch die Formel wieder: $\alpha_D^{20} = -113{,}9635 + 0{,}25831\,(100 - p)$, woraus für $p = 100$, also für trocken gedachtes Fruktoseanhydrid, $\alpha_D = -113{,}96^0$ folgt; wechselt die Temperatur ebenfalls, so treten auch proportionale Aenderungen des Drehungsvermögens ein, die für die verschiedenen Concentrationen parallel verlaufen, und für deren Berechnung man die bereits angeführte Formel $\alpha_D^t = -\alpha_{20}^t + 0{,}67142\,t$ benutzen kann. Eine Formel, die gleichzeitig den Einfluss von Temperatur und Concentration berücksichtigt, stellten HÖNIG und JESSER (M. 9, 562), BORNTRAEGER (Z. ang. 1889, 481; Z. 40, 282), sowie JUNGFLEISCH und GRIMBERT (a. a. O.) auf; nach Letzteren ist, für $c < 40$ und $t = 0$ bis 40°, die Linksdrehung $\alpha_D = -[101{,}38 - 0{,}56\,t + 0{,}108\,c]^0$, also z. B. für $t = 17^0$ und $c = 9{,}750$, 19,5, 39,0, 48,75, $\alpha_D^{17} = -91{,}55$, $-92{,}72$, $-95{,}30$, $-97{,}06^0$; BORNTRAEGER berechnet aus der nämlichen Formel, für $t = 20^0$ und $c = 5$, 10, 15, 20, 25, 30, $\alpha_D^{20} = -89{,}64$, $-90{,}18$, $-90{,}72$, $-91{,}26$, $-91{,}80$, $-92{,}34^0$. Nach HÖNIG und JESSER hat man, für $p = 4$ bis 40 und $t = 12$ bis 45: $\alpha_D^t = -88{,}13 - 0{,}2583\,p + 0{,}6714\,(t - 20^0)$, und für $q = 50$ bis 96 und $t = 12$ bis 45: $\alpha_D^t = -113{,}96 + 0{,}2583\,q$

$+ 0{,}6714 (t - 20^0)$. OST endlich (B. 24, 1636; Z. 42, 47) erhielt, nach der Formel von HÖNIG und JESSER, bei $c > 25$ zu hohe, bei $c < 25$ zu niedrige Zahlen, und nach jener von BORNTRAEGER sowie von JUNGFLEISCH und GRIMBERT schon bei $t = 20^0$ um 3 Proc. zu kleine Werthe; für $t = 20^0$ und $p = 3$ bis 30 hält er für den richtigsten Ausdruck $\alpha_D^{20} = -(91{,}90 + 0{,}111\, p)$. Zahlen, die BORNTRAEGER aus Beobachtungen GUBBE's ableitete (s. unten), stimmen hingegen mit seinen früheren gut überein, und ergaben α_D um 3,05 bis 5,08 Proc. höher als OST's Werthe (F. 1898, 147). — Verdünnt man eine concentrirte Fruktoselösung, ohne sie gleichzeitig zu erwärmen, so sinkt die Rotation ebenfalls nicht sofort, sondern nur allmählich herab, und erreicht erst nach etwa einer halben Stunde ihren constanten Werth (HERZFELD, Z. 34, 993).

Dass die d-Fruktose Birotation besitzt, stellten, entgegen einer Angabe von URECH (B. 18, 3060), zuerst JUNGFLEISCH und GRIMBERT fest (a. a. O.), und zeigten, dass sie bei höherer Temperatur sehr rasch unmerklich wird, und daher auch beim Erwärmen bald verschwindet. Sie fanden z. B. für $t = 8^0$ und $c = 1{,}779$, 10, 20, 45 und 90 Minuten nach dem Lösen $\alpha_D = -106{,}02^0, -99{,}32, -93{,}83, -92{,}0^0$, und von da ab constant, ferner für $t = 7^0$ und $c = 9{,}750$, nach 35, 55, 75 und 105 Minuten $\alpha_D = -97{,}33$, 96,11, $-95{,}11$, $-94{,}77^0$, und von da ab constant. TOLLENS und PARCUS (A. 257, 167) beobachteten für Lösungen von 1,9671, 1,9974, und 2,0233 g zu 20 ccm nach 9, 15, 18, und 20 Minuten: $\alpha_D = -91{,}82, -91{,}64, -92{,}52, -92{,}08^0$; nach 6, 10, 20, 25, und 35 Minuten: $\alpha_D = -104{,}02, -97{,}44, -92{,}76, -92{,}42, -92{,}09^0$; und nach 8, 12, 17, und 33 Minuten: $\alpha_D = -95{,}59, -93{,}37, -92{,}52, -91{,}97^0$. Von da ab bleiben die Werthe constant, und demgemäss berechnet sich für die ideale Anfangszeit annähernd $\alpha_D = -104^0$. Auch die Birotation der Fruktose wird durch Ammoniak sogleich aufgehoben (SCHULZE und TOLLENS, A. 271, 219; Z. 42, 570): während 2 g, in Wasser zu 20 ccm gelöst, erst nach 20 Stunden $\alpha_D = -90{,}89$ zeigten, betrug beim Lösen in Ammoniakwasser von 0,1 Proc. schon nach sechs Minuten $\alpha_D = -90{,}65^0$.

Als Ursache der Multirotation ist auch bei der Fruktose die Existenz zweier Modificationen anzusehen, deren calorische Eigenschaften, wie schon oben erwähnt, BROWN und PICKERING feststellten (S. 71, 756), die jedoch noch nicht isolirt und rein dargestellt wurden. Ihre Umwandlung, und damit auch die der

Rotation, folgt nach OSAKA (Z. Ph. 35, 667) den nämlichen allgemeinen Gesetzen, die für Glykose, Arabinose, u. s. f. gelten, und die Geschwindigkeits-Constante bei 20° ist $k = 0{,}096$ oder, wenn man mit natürlichen Logarithmen rechnet, $\frac{0{,}096}{0{,}4343}$.

Röntgenstrahlen verändern die Rotation der Fruktose nicht (WIECHMANN, S. C. 28, 364).

Werden Fruktoselösungen dem Einflusse von Säuren ausgesetzt, oder längere Zeit erwärmt, so erleiden sie beträchtliche dauernde Veränderungen ihrer Rotation; das Drehungsvermögen der Fruktose, aus jenem des Invertzuckers und des Traubenzuckers berechnet, wird daher verschieden gefunden, je nachdem man Rohrzucker mit viel oder wenig Säure, bei höherer oder tieferer Temperatur, und binnen längerer oder kürzerer Zeit, in Invertzucker überführt (s. diesen), und zwar beobachteten hierbei JUNGFLEISCH und GRIMBERT (a. a. O.), unter sonst gleichbleibenden Bedingungen, zwischen $\alpha_D = -96{,}50$ bis $-101{,}13°$ (für $t = 12°$) schwankende Zahlen. Es zeigte ferner eine Fruktoselösung, für $c = 9{,}75$ und $t = 12°$, ursprünglich $\alpha_D = -94{,}81°$, nach einstündigem Erwärmen auf 32, 40, und 50° aber (nach dem Wiederabkühlen) $\alpha_D = -94{,}58$, $-93{,}37$, $-93{,}33°$; eine zweite Lösung zeigte ebenso, für $c = 4{,}875$ und $t = 13°$, anfänglich $\alpha_D = -93{,}83°$, nach halbstündigem Erwärmen auf 59° aber $\alpha_D = -92{,}72°$, und nach viertel- bezw. halbstündigem Erwärmen auf 100° $\alpha_D = -91{,}93°$ bezw. $-88{,}28°$; wurde eine dritte Lösung, die bei $t = 19°$ $\alpha_D = 88{,}28°$ zeigte, bei Luftabschluss 21, 47, und 92 Stunden auf 92° erhitzt, so sank α_D auf $-85{,}59$, $-83{,}15$, und $-79{,}89°$ (ebenfalls bei $t = 19°$).

Alkohol vermindert nach JODIN (a. a. O.) die Linksdrehung, indem für $c = 12{,}8$ statt $\alpha_D = -104°$ nur $\alpha_j = -92°$ gefunden wurde. Betreffs Formaldehyd und Benzaldehyd s. unten.

Durch Kalk wird die Linksdrehung der Fruktose stark vermindert; eine Lösung, die anfangs $\alpha_j = -106°$ zeigte, ergab nach Zusatz von 0,64 g Aetzkalk nur mehr $-63°$ (JODIN, a. a. O.); unter ähnlichen Umständen beobachtete DAFERT (Z. 34, 574) statt $\alpha_D = -92{,}63°$ nur mehr $-50{,}03°$. Ueber die Umwandlungen der Fruktose durch Alkalien, Bleihydroxyd, Bleiessig u. s. f., die diese Veränderungen der Rotation bewirken, s. unten.

Was das oben erwähnte, von HERZFELD (Z. 34, 430) anfänglich für Fruktose, von WINTER (Z. 37, 796) für Fruktoseäthylat angesprochene Präparat betrifft, so fand HERZFELD, für $t = 20°$:

c	d_{20}	α_D^{20}
5,22	1,018 38	— 68,90
8,51	1,031 70	— 69,31
11,67	1,045 44	— 70,07
20,94	1,083 68	— 70,61
27,09	1,111 19	— 70,75
41,35	1,179 30	— 72,10

ferner, für $c = 5, 10, 20, 30, 40$, $\alpha_D^{20} = -67{,}51, -69{,}67, -70{,}59, -71{,}02, -71{,}97^0$, und allgemein für $t = 20^0$ $\alpha_D^{20} = -77{,}81, -0{,}093\,59\,(100 - c)$; mit steigender Temperatur fiel die Rotation, z. B. für $c = 8{,}51$, von 10 bis 20° C. um 5,6°, von 30 bis 40° C. um 5,1°, von 40 bis 70° C. um 5,3°, von 70 bis 90° C. um 6,4°. Landolt (Berl. Acad. 48, 965) berechnete, für $t = 20^0$, $\alpha_D^{20} = -89{,}53, -0{,}0935\,c$, wonach für $c = 5, 10, 15, 20, 25, 30$, $\alpha_D = -70{,}00, -70{,}47, -70{,}93, -71{,}40, -71{,}87, -72{,}34^0$ wäre. Für die trocken gedachte Substanz ergäbe sich demnach aus Herzfeld's Formel $\alpha_D^{20} = -77{,}81^0$, und aus Landolt's Formel $\alpha_D^{20} = -78{,}88^0$; diese Zahlen stimmen, wie schon Herzfeld bemerkte (Z. 34, 993), nicht mit jenen überein, die sich aus Gubbe's Untersuchungen der Rotation des reinen Invertzuckers berechnen (s. weiter unten), und sprechen daher gegen die Fruktosenatur der untersuchten Substanz. Bei weiteren Versuchen, diese rein darzustellen, beobachteten Herzfeld und Winter (Z. 36, 108), sowie Winter (Z. 37, 796) noch folgende Werthe: 1. für alkoholfreie Substanz, durch Aether aus der absolut alkoholischen Lösung gefällt, $c = 20{,}071$, $\alpha_D^{20} = -71{,}47^0$; 2. für den beim Zerfliessen schöner Krystallnadeln entstandenen Syrup, $c = 20{,}197$, $\alpha_D^{20} = -71{,}43^0$; 3. für einen, nach Dubrunfaut's verbessertem Kalkverfahren aus Invertzucker abgeschiedenen, und dann weiter gereinigten Syrup, $c = 19{,}895$, $\alpha_D^{20} = -74{,}53^0$; 4. für krystallisirte Substanz aus Inulin, wie die vorige mit Kalk abgeschieden und weiter gereinigt, $c = 4{,}515$, $\alpha_D^{20} = -73{,}54^0$; 5. für zu Syrup zerflossene Krystalle, aus Invertzucker durch achtmalige Behandlung mit absolutem Alkohol abgeschieden, $c = 19{,}953$, $\alpha_D^{20} = -45{,}12^0$; 6. für einen ebenso gewonnenen, unkrystallinischen Niederschlag, $c = 20{,}365$, $\alpha_D = -40{,}18^0$. Für eine Lösung der reinsten krystallisirten Substanz in absolutem Alkohol (in 11,8 Theilen) ergab sich, bei $c = 7{,}779$ und $t = 20^0$, $\alpha_D^{20} = -46{,}98^0$. Alle diese Zahlen stimmen weder unter

einander völlig überein, noch passen sie zu den, mit Hülfe anderer, jedenfalls reiner Fruktosepräparate ermittelten; sie beweisen also nur, dass der untersuchte Körper keine Fruktose und überhaupt nicht stets einheitlich war, welchen Schluss auch die abweichenden sonstigen physikalischen und chemischen Eigenschaften bestätigen.

Das moleculare magnetische Drehungsvermögen der Fruktose beträgt nach PERKIN (S. 81, 177) 6,729.

Das Brechungsvermögen der Fruktose fanden GUYE und KÖNIG in multirotirender und gewöhnlicher Lösung constant (Chz. 19, 1032). Zu anderen Ergebnissen kam auch hier STOLLE (Z. 51, 335), der eine Anzahl Lösungen je 10 Minuten, 6 Stunden, und 24 Stunden nach der Herstellung beobachtete, und folgende Zahlen für die Veränderungen der Concentrationen C, der specifischen Gewichte $Sp. \frac{17,5}{4}$, der Brechungsexponenten E für die Linie D, und der Quotienten Q angab (für wasserfreie Fruktose):

C	1,009 0	2,010 0	4,011 0	8,007 3	12,025 0	15,999 0	25,016 0
	1,009 1	2,010 0	4,011 6	8,007 4	12,026 3	15,999 9	25,019 0
	1,009 1	2,010 5	4,012 4	8,009 1	12,027 5	16,005 5	25,018 7
$Sp. \frac{17,5}{4}$.	1,002 36	1,006 10	1,014 06	1,029 32	1,045 13	1,061 12	1,094 66
	1,002 45	1,006 10	1,014 20	1,029 33	1,045 24	1,060 17	1,094 79
	1,002 44	1,006 35	1,014 41	1,029 55	1,045 34	1,060 50	1,094 78
E	1,334 48	1,335 96	1,338 72	1,344 47	1,350 08	1,355 72	1,368 25
	1,334 48	1,335 58	1,338 54	1,344 21	1,349 91	1,355 45	1,368 46
	1,334 48	1,335 97	1,338 82	1,344 56	1,350 36	1,355 91	1,368 14
Q	0,001 37	0,001 42	0,001 44	0,001 40	0,001 41	0,001 41	0,001 41
	0,001 37	0,001 38	0,001 35	0,001 38	0,001 39	0,001 39	0,001 40
	0,001 37	0,001 42	0,001 42	0,001 43	0,001 43	0,001 42	0,001 41

Bei Fruktose sind also nach sechs Stunden fast alle Werthe für Q dem für die verdünntesten Lösungen gültigen gleich, was sich nicht leicht erklären lässt. Das specifische Brechungsvermögen ergiebt sich, für $c = 1,0090$ bis 25,0160, im Mittel nach 10 Minuten, 6 Stunden, und 24 Stunden zu 0,205 99, 0,205 93, und 0,206 00, der Unterschied beträgt demnach nach 6 Stunden — 0,000 06, nach 24 Stunden + 0,000 07, was gleichfalls schwer zu deuten ist.

3. Verhalten beim Erhitzen und bei der trockenen Destillation.

Erhitzt man trockene feste Fruktose einige Zeit über ihren Schmelzpunkt hinaus, so entsteht unter beginnender Zersetzung eine amorphe, gelbliche, sehr zerfliessliche Masse, die Condensationsproducte unbekannter Natur von erheblich höherem Drehungsvermögen enthält (Tollens und Dieck, A. 198, 240; Degener, Z. 36, 346). Erwärmt man krystallisirte Fruktose im Vacuum auf 140 bis 160°, oder sehr rasch auf 160 bis 170°, so entweicht 1 Mol. Wasser, und es hinterbleibt eine von Hönig und Schubert (M. 8, 559) als Lävulosan bezeichnete Substanz, die sich, wenn man mit Alkohol rückfliessend auskocht, aus der erkaltenden Lösung amorph abscheidet, ein gelbbraunes, in Wasser und Alkohol lösliches Pulver darstellt, keine Rotation besitzt, und reducirend wirkt (1 g = 0,5369 g Kupfer). Es ist mindestens zweifelhaft, ob dieser Körper mit dem von Gélis (C. r. 48, 1062) Lävulosan genannten identisch ist, der, wie oben angegeben, als weisse rechtsdrehende Masse beschrieben wird; Gunning und van Ekenstein (S. B. 23, 108) bezeichnen mit Lävulosan eine neutrale, nicht reducirende, optisch-inactive Substanz, in die Fruktose, beim Erhitzen auf mehr als 95°, unter Verlust von etwa 10 Proc. Wasser übergeht, und die bei weiterem Erhitzen selbst tiefgehende Zersetzung erleidet.

Fruktose, die auch nur etwas feucht ist, zersetzt sich beim Trocknen schon in der Nähe von 60°, anscheinend unter Abgabe von Wasser und Kohlensäure (Rayman und Sulz, Z. Ph. 21, 481; Browne, Am. 22, 869).

Dass auch Fruktose-Lösungen beim Erwärmen Veränderungen und Zersetzungen erleiden, gab bereits Berthelot an, und bemerkte auch, dass Fruktose durch Wärme leichter und rascher als Traubenzucker, und unter merklicher Kohlensäureentwickelung zerstört wird. Lösungen reiner Substanz vertragen zwar, wie schon erwähnt, einmaliges Eindampfen zum Syrup im kochenden Wasserbade, andauerndem Erhitzen halten sie aber nicht stand. Kocht man z. B. nach Lobry de Bruyn und van Ekenstein (R. 16, 282) 4 g Fruktose mit 50 ccm Wasser 80 Stunden rückfliessend in einem Platingefässe, also unter völligem Ausschlusse von Alkali, so färbt sich die Lösung braun und reagirt sauer, Drehungs- und Reductions-Vermögen nehmen um etwa 10 Proc. ab, und ein geringer Theil des Zuckers, etwa 1 Proc.,

lässt sich durch Hefe nicht mehr vergähren; möglicher Weise besteht er aus Glutose (s. unten). Kocht man concentrirte Fruktoselösungen bei 105°, so ist schon nach vier Stunden ein Drittel des Zuckers völlig zerstört, und bei 110 bis 120° erfolgt tiefgehende Zersetzung, als deren Producte u. a. auftreten: neutrale, stärker wie Fruktose reducirende Substanzen, Säuren, die unter Ameisensäure-Abspaltung Huminstoffe ergeben, Formaldehyd (?), Ameisensäure, Furol, Kohlensäure, und Lävulinsäure (RAYMAN und SULZ, Z. B. 19, 765; Z. Ph. 21, 481). Die beiden letztgenannten Stoffe sind vermuthlich secundäre Producte des Zerfalles einer eigenthümlichen Säure, der Pyrolävulinsäure, $C_6H_8O_5$; diese ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, zersetzt sich beim Erhitzen mit Schwefelsäure im Stickstoffstrome glatt in Kohlensäure und Lävulinsäure, liefert beim Kochen in wässeriger Lösung, gemäss der Gleichung $5\,C_6H_8O_5 = 4\,H.COOH + 5\,H_2O + CO_2 + C_{25}H_{22}O_{10}$, Ameisensäure, Kohlensäure, und eine röthliche Huminsubstanz, wirkt stark reducirend, und giebt ein Salz $(C_6H_7O_5)_2.Ca + 2^1/_2\,H_2O$, das eine weisse, unbeständige, in Wasser leicht lösliche, gleichfalls stark reducirende Masse darstellt.

Erhitzt man concentrirte Lösungen von Fruktose (oder Inulin) längere Zeit auf höhere Temperatur, namentlich unter stärkerem Drucke (2 bis 3 Atm.), sowie in Gegenwart starker Säuren (auch Oxalsäure), so entstehen, neben anderen Zersetzungsproducten, gemäss der Gleichung $C_6H_{12}O_6 = 3\,H_2O + C_6H_6O_3$, bis 25 Proc. Oxymethyl-Furol (DÜLL, Chz. 19, 216; KIERMAYER, Chz. 19, 1003). Diese Substanz scheint sich nur aus Ketosen reichlich, aus Glykose und anderen Aldosen gar nicht, oder bloss in geringer Menge und vorübergehend zu bilden, wird aber am leichtesten erhalten, wenn man 30procentige Rohrzuckerlösung mit 3 Proc. Oxalsäure im Dampftopfe drei Stunden bei 3 Atm. Druck erhitzt, mit Calciumcarbonat neutralisirt, mit Bleiessig klärt, und die warme Flüssigkeit fünf- bis sechsmal mit Essigester ausschüttelt. Die reine Verbindung, $C_6H_6O_3$, d. i. $C_6H_{12}O_6$ (d-Fruktose) — 3 Mol. Wasser, ist ein farbloser, nach überreifen Aepfeln riechender, selbst bei 20 mm Druck nicht unzersetzt destillirbarer, in Wasser, Alkohol, und Essigester leicht, in Aether wenig löslicher Syrup, wird an der Luft bald gelblich, reducirt FEHLING'sche Lösung (doppelt so stark wie Fruktose) und ammoniakalische Silberlösung, wobei sie von letzterer zu Oxymethyl-Brenzschleimsäure, $C_6H_6O_4$, oxydirt wird, und geht beim Kochen mit ver-

dünnter Schwefelsäure, oder beim einstündigen Erhitzen mit zwei Theilen Oxalsäure und 20 Theilen Wasser unter 3 Atm. Druck, indem sie Wasser aufnimmt und Ameisensäure abspaltet, sehr glatt in Lävulinsäure über. Sie röthet fuchsinschweflige Säure, färbt sich mit Anilinacetat roth, mit Thymol in alkoholischer schwefelsaurer Lösung tief scharlachroth, und mit Phloroglucin dunkelroth, wobei nach COUNCLER (Chz. 20, 586) ein Condensationsproduct $C_{24}H_{18}O_9$ oder $C_{48}H_{38}O_{19}$ entsteht. Das Monobenzoat, $C_6H_5O_3.CO.C_6H_5$, bildet schöne lange Nadeln vom Smp. 55°, und ist in Alkohol, Benzol, Ligroin, und Essigester leicht löslich; das Hydrazon, $C_{12}H_{12}N_2O_2$, krystallisirt in goldgelben Nadeln vom Smp. 138°, löst sich leicht in Alkohol und Benzol, und wird durch verdünnte Säuren schon in der Kälte theilweise zerlegt. Das Anti-Aldoxim, $C_6H_5O_2.CH = NOH$, bildet Krystalle vom Smp. 78°, löst sich leicht in Wasser, Alkohol, und Aether, wenig in Chloroform, Benzol und Ligroin, und ergiebt einen beständigen Carbanilsäureester; das Synaldoxim scheidet sich bei längerem Stehen der Lösung des Anti-Aldoxims in schönen Lamellen oder Nadeln vom Smp. 108° ab, ist in Wasser wenig, in Chloroform ziemlich löslich, bildet einen unbeständigen Carbanilsäureester, und lagert sich, 30 Minuten auf 115 bis 120° erhitzt, in das Anti-Aldoxim um.

Die Constitution des Oxymethylfurols ist vermuthlich, seiner leichten Bildung aus d-Fruktose entsprechend, die eines β-Oxy-δ-Methyl-Furols

```
          COH
           .
  HO.C===C\
     |     >O.
   H.C===C/
           .
          CH3
```

Beim Stehen über Schwefelsäure erstarrt die reine Substanz schon in wenigen Tagen unter Wasserabspaltung zu einer weissen Masse kleiner kugeliger Krystalle von Methyl-Furoloxyd,

```
      HC—C————O————C—C.H
        ||  ||        ||  ||
  CH3.C    C.COH HOC.C    C.CH3;
        \  /          \  /
         O             O
```

dieses entsteht auch beim Erhitzen kleiner Mengen Oxymethylfurol unter starker Luftverdünnung auf 260 bis 270°, und bei eintägigem Stehen des Destillates im Vacuum-Exsiccator. Es

krystallisirt aus Alkohol in prachtvollen, langen, federförmigen Nadeln vom Smp. 112°, und liefert zahlreiche schön krystallisirte Derivate.

Ueberhitzt man concentrirte Fruktosesyrupe andauernd, so werden sie, nach DEGENER (Z. 36, 346) zunächst optisch-inactiv, und sodann stark rechtsdrehend; die entstehenden Ueberhitzungsproducte sind nicht näher untersucht, enthalten aber vermuthlich u. a. beträchtliche Mengen von WOHL's Lävulosin (s. unten).

4. Verhalten gegen Reagentien.

Wasserstoff. Die Reduction der Fruktose zu d-Mannit, die zuerst LINNEMANN mittelst Natriumamalgam ausführte (A. 123, 136), gelang später auch SCHEIBLER (Z. 24, 328), KRUSEMAN (B. 9, 1465), MÜNTZ und AUBIN (A. ch. V, 10, 559), sowie DAFERT (Z. 34, 574), und STOHMANN und LANGBEIN (J. pr. II, 45, 305) berechneten für sie eine Wärmetönung von + 17 Cal. In saurer Lösung, z. B. mittelst Zink und Essigsäure, erfolgt diese Reduction nicht (LEHMANN, Z. 34, 993). Mannit ist jedoch nicht das einzige Product der Reaction, wie denn schon der Umstand, dass $CH_2OH.(CHOH)_3.CO.CH_2OH$ beim Uebergange in $CH_2OH.(CHOH)_3.(\overset{*}{C}HOH).CH_2OH$ an dem mit $\overset{*}{C}$ bezeichneten Kohlenstoffatome asymmetrisch wird, die Bildung einer zweiten isomeren Verbindung voraussehen lässt; reducirt man eine gekühlte zehnprocentige Fruktoselösung durch allmählichen Zusatz $2^1/_2$-procentigen Natriumamalgams (700 g binnen sechs Stunden), indem man stets gut schüttelt, und die Flüssigkeit etwa drei Stunden etwas sauer (mittelst verdünnter Schwefelsäure) und dann drei Stunden schwach alkalisch erhält, so entstehen in der That anscheinend gleiche Theile d-Mannit und d-Sorbit (FISCHER, B. 23, 3684; Z. 41, 206).

Durch die sogenannte Mannit-Gährung wird Fruktose (und zwar, entgegen anfänglichen Angaben, nur diese Zuckerart) ebenfalls zu erheblichen Mengen in Mannit übergeführt. Der Erreger dieser Gährung, die GAYON und DUBOURG entdeckten (Chz. 18, R. 74; 25, R. 248), und MALBOT (Bl. III, 11, 176), MAITRE (J. ph. V, 30, 339), CERTES (Chz. 24, 626), PEGLION (C. 98b, 442; Chz. 22, R. 203), und LABORDE (C. r. 126, 1223) näher untersuchten, ist eine in säurearmen algerischen Weinmosten vorkommende Bacterie, die am besten anaërob, facultativ aber auch aërob gedeiht, und aus mindestens einprocentigen Fruktose-

lösungen bei 25 bis 30° binnen 36 Stunden, neben Kohlensäure, Essigsäure, Bernsteinsäure, Milchsäure, Fettsäuren, und Glycerin, sehr bedeutende Mengen Mannit ergiebt. Durch freie Säuren, z. B. Weinsäure, wird ihre Thätigkeit behindert; unterhalb 10° und oberhalb 35° ist sie unwirksam, und stirbt bei 58 bis 60° ab.

Schwefelwasserstoff. Nach DAFERT (Z. 34, 574) erleidet eine Schwefelwasserstoff-haltige Fruktoselösung beim Erwärmen Zersetzung, wobei ein in Aether lösliches, schwefelhaltiges, nach Knoblauch riechendes Oel entsteht; ERWIG und KOENIGS (B. 23, 673) vermochten indessen bei der Fruktose ebenso wenig wie bei der d-Glykose und Galaktose irgend eine Einwirkung des Schwefelwasserstoffes zu bemerken, und FISCHER (B. 27, 679), sowie SHILTON (N. 62, 180) beobachteten eine solche ebenfalls nicht.

Oxydationsmittel. Verdünnte Salpetersäure oxydirt Fruktose zu Ameisensäure, Oxalsäure, Traubensäure (HORNEMANN, J. pr. I, 89, 300), Meso-Weinsäure (KILIANI, B. 14, 2530), und Glykolsäure (TOLLENS und SMITH, B. 33, 1284), während Zuckersäure, älteren Angaben entgegen, nicht auftritt (SOHST, N. Z. 20, 74). Silberoxyd liefert Kohlensäure, Ameisensäure, Oxalsäure, und Glykolsäure (KILIANI, A. 205, 191), Kaliumpermanganat sowie Mangansuperoxyd viel Ameisensäure (DAFERT, Z. 34, 574; PERDRIX, Bl. III, 23, 645), Platinmohr bei 50 bis 60° fette Säuren und Ameisensäure (LOEW, B. 23, 865; DAFERT, a. a. O.), und Kupferoxydhydrat, in neutraler Lösung erst beim Kochen, in alkalischer aber schon bei gewöhnlicher Temperatur, Kohlensäure, Ameisensäure, Glykolsäure, Glycinsäure (?), und Glycerinsäure (?), und zwar unter sehr rascher und energischer Einwirkung (HABERMANN und HÖNIG, M. 3, 651). FEHLING'sche Lösung, aber auch SOLDAÏNI'sche und OST'sche (aus denen fast doppelt so viel Kupferoxydul ausfällt), ergeben aus einem Molecül Fruktose etwa 2,6 Molecüle Säuren, hauptsächlich Kohlensäure, Glykolsäure, Glycerinsäure (?), und eine Trioxybuttersäure, die mit d-Erythronsäure identisch ist (KJELDAHL, Chz. 19, R. 218); Kupfercarbonat und Kaliumcarbonat liefern, ähnlich wie bei der d-Glykose, hauptsächlich Mesoxalsäure (KJELDAHL, N. Z. 37, 27).

Durch Jod in Borax-haltiger Lösung wird Fruktose nicht (wie die Aldosen) oxydirt (ROMYN, F. 36, 350); auch durch CARO's Reagens, die Monosulfopersäure, wird sie, im Gegensatze zur Glykose, nicht angegriffen (CROSS und BEVAN, N. 82, 163). Hydroperoxyd allein wirkt kaum verändernd, bei Gegenwart von Spuren

Ferrosalz erzeugt es dagegen Ameisensäure, Essigsäure, und feste Säuren, darunter vorwiegend Tartronsäure (CROSS, BEVAN und SMITH, C. 98 b, 19); bei gemässigter Einwirkung erhielten MORRELL und CROFTS primär ein Product, das sie anfangs (Chz. 23, 392) als d-Glykoson ansahen, später aber (Pr. S. 18, 55) für ein von diesem verschiedenes Fruktoson erklärten; es hat die Formel $C_6H_{10}O_6$, ist eine amorphe weisse Masse, zeigt schwache Linksdrehung, liefert bei 40° mit Brom oxydirt d-Erythronsäure, und ergiebt mit Phenylhydrazin d-Glykosazon.

Erwärmt man einen Theil Fruktose mit je 10 bis 12 Theilen Quecksilberoxyd und krystallisirtem Barythydrat im Wasserbade, so findet völlige Oxydation statt; concentrirt man die vom Carbonate und Oxalate abfiltrirte, und durch Kohlensäure vom Baryt befreite Flüssigkeit, fällt den restlichen Baryt genau mit Schwefelsäure aus, destillirt die Ameisensäure ab, und extrahirt die gelöst gebliebene Glykolsäure mit Aether, so enthält die Lösung eine Trioxybuttersäure, $C_4H_8O_5$, die als identisch mit d-Erythronsäure erkannt wurde (BÖRNSTEIN und HERZFELD, B. 18, 3353 und Z. 36, 42; RUFF, B. 32, 3672; MEUSSER, Diss. 1901), sich auch in manchen Syrupen und Melassen der Zuckerfabriken findet (LIPPMANN, D. Z. 11, 523), und unter den Zersetzungsproducten der Fruktose, und daher des Invertzuckers, viel häufiger vorkommen dürfte, als bisher nachgewiesen ist. Die Menge der d-Erythronsäure ist jedoch meist nur eine geringe, nach MEUSSER oft nur 0,5 Proc., während gleichzeitig bis 15 Proc. d-Mannonsäure-Lakton auftreten, indem vermuthlich Fruktose durch das Barythydrat theilweise in d-Mannose umgelagert wird (s. unten), auf die dann das Oxydationsgemisch weiter einwirkt.

Halogene. Durch Chlor und Silberoxyd wird Fruktose hauptsächlich zu Glykolsäure oxydirt (HLASIWETZ und HABERMANN, B. 3, 486), durch Brom und Silberoxyd oder Bleiglätte zu Ameisensäure, Glykolsäure, und d-Erythronsäure (HERZFELD und WINTER, a. a. O.), durch Brom in verdünnter wässeriger Lösung bei 40°, binnen zwei bis drei Wochen, zu Ameisensäure, Oxalsäure, Glykolsäure, und d-Erythronsäure (HERZFELD, A. 244, 291; BÖRNSTEIN und HERZFELD, a. a. O.; HÖNIG, B. 19, 171); die Oxydation mit Brom in Gegenwart von Calciumcarbonat gelingt nicht (TOLLENS und SMITH, B. 33, 1277). Jod löst sich in concentrirter Fruktoselösung langsam auf, verändert sich jedoch nicht, und wird durch Aether mit Leichtigkeit wieder ausgezogen (WINTER, Z. 37, 796). — Die Fruktose direct in d-Glykoson, das als ihr

Aldehyd zu betrachten ist, überzuführen, gelingt, auch bei vorsichtiger Leitung des Oxydationsprocesses, weder mittelst Chlor noch mittelst Brom (wohl aber, wie oben erwähnt, mittelst Hydroperoxyd und Eisenoxydulsalzen).

Alkalien. Durch Ammoniak oder Ammoniumacetat wird Fruktose schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht verändert; beim Erwärmen wird Ammoniak lebhaft absorbirt, und es tritt Zersetzung ein (Fischer, B. 19, 1920; Dafert, Z. 34, 574). Alkalien, Kalk, und Baryt verursachen in der Kälte und in verdünnter Lösung langsam, beim Erwärmen sowie in concentrirter Lösung sehr rasch, tiefgreifende Zersetzung, unter deren Producten sich viel Saccharin und Milchsäure befindet (Péligot, C. r. 89, 918; Scheibler, B. 13, 2212; Kiliani, B. 15, 701; Sorokin, B. 18, R. 610); setzt man alkalische Lösungen von Fruktose dem Sonnenlichte aus, so wird diese rasch zerstört und liefert dabei bis 50 Proc. Links-Milchsäure, während der Traubenzucker hierbei nur Rechts-Milchsäure ergiebt (Duclaux, C. 94, 169). In schwach alkalischen Lösungen erfolgt, bei fortwährender Zuführung von Luft, die allmähliche Zersetzung bei 45° ohne Dunkelfärbung, und liefert (rascher wie bei d-Glykose) Aldehyd und Ameisensäure, jedoch keine Milchsäure (Framm, Pf. 64, 575); beim Kochen mit verdünnter Natronlauge, sowie mit alkalischer Kupferlösung, unter den von Kjeldahl (Chz. 19, R. 218) für Glykose angegebenen Bedingungen, ergiebt die Fruktose, ebenso wie jene, je 1,67 bezw. 2,60 Molecüle Säuren, darunter Kohlensäure, Ameisensäure und Glykolsäure.

Bei der Einwirkung kleiner Mengen Alkali unter den von Lobry de Bruyn und van Ekenstein ermittelten Bedingungen, unterliegt auch die d-Fruktose theilweiser Umlagerung, als deren Producte, neben relativ vielen Säuren, d-Glykose, geringe Mengen Mannose, und verschiedene Ketosen, u. a. Pseudo-Fruktose und Glutose (s. unten) auftreten (R. 14, 156 und 203; 16, 259 und 278; Z. 45, 949 und 1090; 46, 669; 47, 1026; B. 28, 3078). Aus Versuchen mit 20 procentigen Lösungen, bei denen auf 100 g Fruktose 5 g Kalk, 35 bis 40 g Kali, und 25 bis 70 ccm n-Natronlauge 4 Stunden bis 21 Tage bei 18 bis 100° zur Anwendung kamen, ergab sich, dass die Umwandlung bei Fruktose leichter und rascher gelingt als bei d-Glykose und d-Mannose; kocht man z. B. fünf Minuten mit 2,5 Proc. Kali, oder zehn Minuten mit 5 Proc. Kali, so sind noch etwa 84 bezw. 75 Proc. Zucker vorhanden, die aus 50 Fruktose (und anderen Ketosen), 26 Gly-

kose, und 6 Mannose, bezw. 36 Fruktose, 33 Glykose, und 7 Mannose bestehen, und die Lösungen zeigen nur mehr α_D^{15} = — 28° bezw. — 10° 2'. Parallel der Umwandlung erfolgt also auch hier eine Abnahme der Drehung; eine Lösung von 5 Proc. krystallisirter Fruktose nebst 1,5 g Kali zu 50 ccm, zeigt, in der Kälte stehend, nach einer Stunde α = — 25° 50', nach 1, 3, 6, 10, 20, und 25 Tagen α = — 19° 18', — 12° 44', — 7° 52', — 3° 48', — 1° 48', und — 1° 30', und α_D sinkt von — 86° bis auf — 5° herab.

Analog den freien Alkalien wirken auch hier, entsprechend ihrem Dissociations-Zustande, die Neutralsalze, erzeugen aber merklich grössere Mengen Milchsäure und Saccharin als bei Glykose und Mannose (Prinsen-Geerligs, Chz. 21, R. 150 und 23, R. 38; D. Z. 23, 292). Auch Phenylhydrazin lässt bei anhaltendem Kochen etwas Mannose entstehen (Tanret, Bl. III, 27, 392).

Durch Bleiessig bezw. Bleioxydhydrat wird Fruktose nicht, wie Svoboda (Z. 46, 107) annahm, zerstört, sondern gleichfalls umgelagert, jedoch in anderer Weise wie durch Alkali, und zu einem grossen Theile in Glutose (s. diese); erwärmt man z. B. 20 procentige Fruktoselösung einmal mit 5 Proc. Kali drei Stunden auf 70°, und sodann mit 10 Proc. Bleioxydhydrat eine Stunde auf 100°, so ist die Drehung auf — 10,3 bezw. — 34,8° gesunken, es sind durch Kochen mit Salzsäure 54 bezw. 92 Proc. des noch vorhandenen Zuckers zerstörbar, und der Rückstand dreht dann nur 40° bezw. 0°. Lässt man eine Fruktoselösung mit überschüssigem Bleiessig zehn Minuten in der Kälte bezw. bei 100° stehen, so beträgt die Drehung — 14° bezw. + 4°, und wenn man mit Essigsäure angesäuert hat, — 85° bezw. + 2°; es tritt also, wie dies zuerst Gill (Am. 1871, 167; Z. 21, 257) bei Lösungen von Invertzucker beobachtete (s. diesen), schliesslich Rechtsdrehung ein (Lobry de Bruyn und van Ekenstein, R. 15, 92; Z. 46, 669).

Alkalicarbonate wirken auf Fruktose zwei- bis dreimal langsamer wie freie Alkalien ein, schliesslich aber ebenfalls vollständig, und zwar Pottasche energischer als Soda (Jesser, Ö. 22, 661); auch gegen die Carbonate der Erdalkalien ist die Fruktose, besonders in der Wärme und bei höherer Concentration, ausserordentlich empfindlich (Schering, N. Z. 33, 72). Wie bereits Berthelot bemerkte, ist die Fruktose den Alkalien gegenüber weit weniger beständig als der Traubenzucker; bei gleichzeitiger Oxydation erweist sie sich aber widerstandsfähiger als dieser (Herzfeld, Z. 35, 967).

Säuren. Lässt man auf concentrirte Fruktoselösung sehr kleine Mengen mineralischer Säuren einwirken, so nimmt, und zwar desto mehr, je länger erhitzt wird, das Drehungs- und Reductions-Vermögen ab; da diese jedoch beim Erwärmen mit verdünnten Säuren ihren ursprünglichen Betrag fast unverändert wieder erhalten, so scheint nicht Zersetzung, sondern Condensation eingetreten zu sein. Lässt man z. B. 13,7 g reine Fruktose mit 1 ccm Salzsäure von 0,136 Proc. (= 0,001304 g HCl), also in 92,3 procentiger Lösung, eine Stunde im siedenden Wasserbade stehen, und giesst dann in heissen absoluten Alkohol, so scheidet sich in der That allmählich eine dextrinartige Masse, Lävulosin genannt, ab; wiederholt durch Fällen mit Alkohol gereinigt, durch kalten absoluten Alkohol entwässert, und über Schwefelsäure getrocknet, bildet das Lävulosin ein weisses Pulver, dessen wässerige Lösung etwa die Hälfte vom Drehungs-, und ein Drittel vom Reductions-Vermögen der Fruktose besitzt, und bei der Hydrolyse mittelst verdünnter Säure leicht und vollständig in Fruktose übergeht (Wohl, B. 23, 2094).

In eigenthümlicher Weise wirken Bromwasserstoff, und anscheinend auch Chlorwasserstoff, in ätherischer Lösung auf Fruktose ein, indem sie binnen ein bis zwei Stunden Brom-Methyl-Furol

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad CH_2Br \\ CH = C\diagdown \\ \| \qquad\qquad\quad >O \\ CH = C\diagup \\ \qquad\qquad COH \end{array}$$

abspalten, das die Flüssigkeit intensiv purpurroth färbt; doch ist diese Reaction nicht für Fruktose charakteristisch, sondern tritt auch mit anderen Ketosen ein, sowie mit Rohrzucker, Cellulose, und sonstigen, Ketosen oder Ketosenreste enthaltenden Kohlenhydraten. Das Brom-Methyl-Furol bildet goldgelbe rhombische Prismen vom Smp. 60°, ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln, wirkt auf die Haut stark färbend, und zeigt alle Aldehyd-Reactionen; mit Silberoxyd giebt es ω-Hydroxy-Methyl-Brenzschleimsäure, mit alkoholischem Silbernitrat eine dem Düll-schen Oxymethyl-Furol sehr nahestehende Substanz, und mit schwefliger Säure einen bromfreien, in gelben Nadeln vom Smp. 117° krystallisirenden Körper, der sich mit Kalilauge prachtvoll blau färbt (Fenton und Gostling, S. 73, 556 und 79, 807; Pr. S. 15, 57 und 17, 119; C. 1901 b, 123).

In eiskalter concentrirter Schwefelsäure löst sich Fruktose

ohne Zersetzung auf; beim geringsten Erwärmen erfolgt aber vollständiger Zerfall, unter tiefer Schwärzung (DAFERT, Z. 34, 574). Concentrirte Salzsäure wirkt ebenfalls zersetzend, und erzeugt viel Humussubstanz; gegen verdünnte Salzsäure ist Fruktose weniger widerstandsfähig als Traubenzucker, und liefert rascher und mehr Humusstoffe, besonders Ulmin; auf 0,5- bis einprocentige Lösung z. B. wirkt nach OST (F. 29, 648) selbst 0,3 procentige Salzsäure bei Wasserbadwärme schon erheblich zersetzend. Dagegen ergiebt Salzsäure von 7 bis 10 Proc. aus der Fruktose nicht mehr Humussubstanz als Schwefelsäure von gleicher Concentration, und diese enthält in beiden Fällen 63,3 bis 64,1 Proc. Kohlenstoff und 4,1 bis 4,6 Proc. Wasserstoff (CONRAD und GUTHZEIT, B. 19, 2849). Beim anhaltenden Kochen von Fruktose mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure erhält man Ameisensäure, Lävulinsäure, Humusstoffe, und mehrere reducirende, aldehydartige Körper (GROTE und TOLLENS, B. 7, 1379; A. 175, 181), unter denen sich nach WINDISCH (Chz. 24, R. 7) ziemlich viel Furol vorfindet; von Kohlensäure entweichen nur sehr geringe, 1,3 Proc. nicht überschreitende Mengen (TOLLENS und MANN, Z. ang. 1896, 40). Nach CONRAD und GUTHZEIT (B. 19, 2569 und 2575) geben 10,5 g Fruktose mit 25 und 20 ccm Wasser nebst 1,81 und 1,71 g Schwefelsäure, oder mit 50, 100, und 50 ccm Wasser nebst 4,34, 5,00, und 4,87 g Salzsäure, 17 Stunden gekocht: 2,60 und 2,90 g Humus, 3,50 und 3,20 Lävulinsäure und andere Säuren, sowie 1,33 und 1,25 g Ameisensäure, bezw. 2,12, 2,14, und 2,12 g Humus, 3,57, 3,84, und 4,09 g Lävulinsäure und andere Säuren, sowie 1,72, 1,75, und 1,73 g Ameisensäure. Aus 52,6 g Fruktose erhält man mittelst Schwefel- bezw. Salzsäure: 13,78 bezw. 10,56 g Humus, 16,78 bezw. 16,28 g Lävulinsäure und andere Säuren, sowie 6,46 bezw. 8,78 g Ameisensäure; aus 106 g Fruktose mittelst Salzsäure: 21,3 g Humus, 39,6 g Lävulinsäure und andere Säuren, sowie 17,6 g Ameisensäure.

Die Lävulinsäure, $C_5H_8O_3$ oder $CH_3.CO.CH_2.CH_2.COOH$, nach TOLLENS, BENTE (B. 8, 416; 9, 1157), und CONRAD (B. 11, 2177), das charakteristische Abbauproduct der Fruktose, sowie fast aller echten Zuckerarten, ihrer Stammsubstanzen, und ihrer näheren Derivate, ist identisch mit der von NOELDEKE (A. 149, 224) und CONRAD (A. 188, 123) entdeckten β-Acetylpropionsäure, und zeichnet sich durch ihre Reactionsfähigkeit, sowie durch die Mannigfaltigkeit ihrer Verbindungen und Condensationen in hervorragender Weise aus. Ihre Darstellung erfolgt am besten,

indem man 3 kg Stärke in drei Liter Salzsäure (specifisches Gewicht 1,1) auf dem kochenden Wasserbade langsam einrührt, 20 Stunden in einem mit Steigrohr versehenen Kolben erhitzt, die reichlich abgeschiedene Humussubstanz abpresst, die Salzsäure, Ameisensäure, und das Wasser mittelst einer Strahlpumpe abdestillirt, und den verbleibenden Syrup unter Zusatz eines Stückes Zink im Vacuum auf dem Oelbade der Destillation unterwirft (RISCHBIETH, B. 20, 1773; TOLLENS, Z. 35, 43). Ebenso kann man auch 500 g Rohrzucker mit 500 g Salzsäure und einem Liter Wasser mehrere Tage auf dem Wasserbade kochen, die Humussubstanz, die viel Flüssigkeit zurückhält, gründlich auswaschen oder auskochen, das zum Syrup eingedickte Filtrat wiederholt mit Aether extrahiren, und die ausgezogene Lävulinsäure durch Destillation im Vacuum reinigen; Schwefelsäure giebt ein reineres Product wie Salzsäure, wirkt aber viel langsamer und verringert die Ausbeute (GROTE und TOLLENS, a. a. O.; GROTE, KEHRER und TOLLENS, A. 206, 207 und Z. 31, 203; TOLLENS, Z. 35, 43; WEHMER, C. 87, 477; CONRAD und GUTHZEIT, B. 18, 439). Auf die Abspaltung grosser Mengen (bis 40 Proc.) Lävulinsäure beim anhaltenden Kochen von Glykose mit Phosphorsäure im Einschlussrohre nach Vorschrift von BERTHELOT und ANDRÉ (C. r. 123, 567) ist schon weiter oben hingewiesen worden.

Ferner entsteht noch Lävulinsäure: beim Kochen von Acetsuccinsäure-Ester,

$$\begin{array}{l} CH_2.COOH \\ | \\ CH(CO.CH_3).COOH, \end{array}$$

mit Salzsäure oder Barythydrat (CONRAD, B. 12, 2177); beim anhaltenden Kochen von Bernsteinsäure mit Essigsäureanhydrid, sowie bei der sehr heftigen Reaction zwischen trockenem Natriumsuccinat und Essigsäureanhydrid, oder zwischem dem Chlorid des Bernsteinsäure-Esters und Zinkmethyl (FITTIG, B. 30, 2148; BLAISE, B. III, 21, 647); beim andauernden Kochen von Dibrom-Valeriansäure $C_5H_8Br_2O_2$ mit Wasser (URBAN, A. 268, 60); durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf α-Methyl-Oxyglutarsäure

$$COOH.C{<}^{CH_3}_{OH}.CH_2.CH_2.COOH$$

oder auf ihr Lakton, die α-Methyl-Glutolaktonsäure

$$COOH.\overbrace{C(CH_3).CH_2.CH_2.CO}^{O}$$

(TOLLENS und BLOCK, B. 19, 707; BREDT, A. 256, 314); durch Zersetzung der oben erwähnten Pyrolävulinsäure (RAYMAN und SULZ, Z. B. 19, 765), sowie des Crotonaldehyd-Cyanhydrines beim Kochen mit verdünnten Säuren (FITTIG, A. 299, 1); durch Oxydation des Acetopropyl-Alkohols $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.OH$, den bereits LIPPMANN (Z. 37, 397) als den zur Lävulinsäure gehörigen Alkohol erkannte, mittelst Chromsäure (LIPP, B. 22, 1204), sowie des Allylacetons und des im Holztheer vorkommenden Methyl-Cyklohexenons mittelst Kaliumpermanganat (BRAUN und STECHELE, B. 33, 1473; BÉHAL, C. r. 126, 46); bei der Oxydation des Linalools, Geraniols, Citrals, Homolinalools, Methylheptenons, Dimethylheptenols, und Myrcenols, die als Bestandtheile vieler ätherischer Oele auftreten, oder aus solchen leicht zu gewinnen sind (TIEMANN und SEMMLER, B. 28, 2126 und 29, 695; VERLEY, Bl. III, 17, 190; BARBIER, C. r. 126, 1423 und 132, 1048); endlich bei der Hydrolyse vieler Nucleïnstoffe, die häufig einen Theil ihrer Kohlenhydrat-Complexe schon beim Kochen mit verdünnten Säuren leicht in Gestalt von Lävulinsäure abspalten (KOSSEL und NEUMANN, B. 27, 2220; BANG, Chz. 21, R. 151 und C. 1903 b, 1013; NOLL, H. 25, 430). — Völlig verschieden von der Lävulinsäure ist die ihr isomere Methyl-Acetessigsäure

$$CH_3.CO.C{<}^{H}_{CH_3}.COOH$$

(CERESOLE, B. 15, 1877).

Die reine Lävulinsäure ist ein farbloses Oel, das über Schwefelsäure zu grossen, trockenen, jedoch zerfliesslichen, rhombischen Blättern erstarrt, die bei 33° schmelzen, und bei 15° das specifische Gewicht 1,135 zeigen; sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, verflüchtigt sich langsam schon an der Luft und rascher beim Stehen im Vacuum über Aetzkalk oder (besser) über Schwefelsäure (BERTHELOT und ANDRÉ, C. r. 123, 341), und siedet unzersetzt bei 239° und im Vacuum bei 157 bis 160° (TOLLENS, B. 14, 1950; Z. 31, 203 und 35, 43), während TIEMANN und SEMMLER (B. 28, 2129) bei 18 mm Druck 146°, MICHAEL (J. pr. II, 44, 114) bei 15 mm Druck 148 bis 149°, BISCHOFF und WALDEN (B. 26, 1452) bei 10 mm Druck 150 bis 155° beobachteten. Die Verbrennungswärme ist nach BERTHELOT und ANDRÉ (C. r. 124, 645) für 1 g 4975,2 cal., für ein Molecül bei constantem Volum bezw. Druck + 577,1 bezw. 577,4 Cal., und die Bildungswärme aus der Fruktose, nach der Gleichung

$$C_6H_{12}O_6 = C_5H_8O_3 + H.COOH + H_2O,$$

wenn man alles gelöst annimmt, + 36,7 Cal. Die Lösungswärme in Wasser von 6 bis 8° C. beträgt — 3,59 Cal., die Neutralisationswärme mit Kali + 13,17 Cal., und jene mit $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge bei 6° C. + 9,75 Cal. (TANATAR, Z. Ph. 9, 90; A. 273, 31). Das elektrische Leitungsvermögen ist gering, wird aber durch Zusatz von Borsäure etwas erhöht (MAGNANINI, G. 22, 541); für $v = 33,3$ bestimmte GUINCHARD (B. 32, 1740) die Leitfähigkeit bei 0, 14,5, 25, 35,5, und 54,1° zu $\mu = 5,8$, 8,3, 9,9, 11,5, und 13,3, die Temperatur-Coefficienten zwischen 0° und den genannten Temperaturen zu 0,0297, 0,0293, 0,0277, und 0,0249, und die Dissociations-Constanten bei 0°, 25°, und 35,5° zu 0,00211, 0,00288, und 0,00229. OSTWALD fand bei 25° die Dissociations-Constante $K = 0,00255$ (Z. Ph. 3, 193), BISCHOFF und WALDEN (a. a. O.) $K = 0,00270$; Beziehungen zwischen Dissociations-Constanten und Lichtabsorption der Lösungen erörterte DONNAN (Z. Ph. 19, 482). — Die Lävulinsäure schmeckt stark sauer, und reagirt gegen Phenolphtaleïn, Helianthin, und Poirrierblau als ausgesprochen einbasische Säure (ASTRUC und MURCO, C. r. 131, 943), was nicht zu Gunsten der Ansichten spricht, die ihr eine lakton-artige Constitution zuschreiben wollen (s. bei Acetyl-Lävulinsäure); nach ALBERTONI (C. 84, 143) und JAKSCH (B. 19, R. 784) besitzt sie stark giftige Eigenschaften und bewirkt schon in geringen Mengen Prostration und raschen Tod, WEINTRAUD konnte diese Angabe jedoch in keiner Weise bestätigen (C. 95, 292).

Während sich Lävulinsäure, besonders bei raschem Erhitzen, fast unverändert bei 239° überdestilliren lässt, erleidet sie bei längerem Sieden unter gewöhnlichem Drucke Zersetzung, als deren Producte Wasser, Kohlensäure, Essigsäure, eine in weissen Blättern vom Smp. 208° krystallisirende Säure $C_{10}H_{10}O_3$, und zwei isomere Laktone $C_5H_6O_2$ auftreten (WOLFF, A. 229, 249). Primär entsteht das β-Angelikalakton, das aber nach THIELE (A. 319, 180) weder die Formel I. von WOLFF, noch die Formel II. von WAGNER (C. 98b, 475) haben kann, sondern eine stabile Δ_1-Verbindung ist (Δ giebt die Lage der Doppelverbindung an, von der Carboxylgruppe aus gezählt), und der Formel III. entspricht:

```
CH2=C.CH2.CH2     CH3.CO.CH.CH2     CH3.CH.CH=CH
    |      |               |/          |      |
    O------CO              CO          O------CO
      I.                   II.            III.
```

Bei weiterem Erwärmen lagert es sich dann in

$$\begin{array}{l} CH_3.C{=}CH.CH_2 \\ \quad | \qquad\quad | \\ \quad O{-}{-}{-}CO \end{array},$$

das α-**Angelikalakton**, um; möglicherweise entsteht aber letzteres auch aus einem intermediären Producte, entweder indem

$$\begin{array}{l} \qquad OHO{-}CO \\ \qquad \| \qquad\; | \\ CH_3.C.CH_2.CH_2 \end{array},$$

d. i. Lävulinsäure, zunächst in

$$\begin{array}{l} H\,O\,O{-}{-}{-}CO \\ \quad \diagdown | \qquad\; | \\ CH_3.C.CH_2.CH_2 \end{array},$$

und dieses erst in

$$\begin{array}{l} CH_3.C{=}CH.CH_2 \\ \quad | \qquad\quad | \\ \quad O{-}{-}{-}CO \end{array}$$

übergeht, wobei Wasser abgespalten wird (Volhard, A. 267, 106), oder, nach Wohl, direct aus der Enolform der Lävulinsäure unter Laktonbildung:

$$CH_3.C(OH):CH_2.CH_2.COOH = H_2O + CH_3.\underbrace{C:CH.CH_2.CO}_{O}.$$

Das α-**Angelikalakton** lässt sich nach Bredt (A. 256, 322) bequem durch Abspaltung der Acetylgruppe aus der sogenannten Acetyl-Lävulinsäure darstellen (s. unten), am besten aber nach Thiele (a. a. O.) durch Erwärmen der isomeren β-Verbindung mit Triäthylamin auf dem Wasserbade, wobei Umlagerung erfolgt, die jedoch, weil theilweise auch umkehrbar, nie ganz vollständig ist. Das α-Angelikalakton ist eine labile Δ_2-Verbindung, und wirkt als solche auf ammoniakalische Silberlösung sofort stark reducirend; es bildet bei 0° lange weisse Nadeln oder grosse spröde sechsseitige Prismen, schmilzt bei 18° zu einem farblosen, wohlriechenden, bitteren Oele, siedet bei 167°, unter 10 mm Druck bei 80 bis 82°, und löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwieriger in Wasser, nämlich in 20 bis 22 Theilen bei 15°. Die wässerige Lösung wird langsam bei gewöhnlicher, rasch bei höherer Temperatur sauer, und geht bei drei- bis vierstündigem Kochen quantitativ in Lävulinsäure über; der Vorgang ist nach Volhard:

$$\begin{array}{l} \quad O \qquad\quad CO \\ \quad | \qquad\quad\; | \\ CH_3.C{=}CH.CH_2 \end{array} + H_2O = CH_3.\overset{OH}{\overset{|}{C}}:CH.CH_2.COOH$$
$$= CH_3.CO.CH_2.CH_2.COOH.$$

Berthelot und André (C. r. 124, 645), die diese Verbindung für ein Anhydrid der Lävulinsäure ansahen, ermittelten als Verbrennungswärme für 1 g 6112 cal., für 1 Mol. bei constantem Volum bezw. Druck 599,2 bezw. 599,5 Cal., als Bildungswärme + 79 Cal., und als „Hydratationswärme" + 19,9 Cal. (alles flüssig gedacht). Nascirender Wasserstoff verändert das α-Angelikalakton nicht; Brom giebt Dibrom-Valerolakton $C_5H_6Br_2O_2$ und bei grösserem Ueberschusse β-Bromlävulinsäure (s. unten), Salzsäure, unter theilweiser Umlagerung in β-Angelikalakton, Chlor-Valerolakton $C_5H_7ClO_2$, Eisessig Acetyl-Oxy-Valerolakton $C_5H_7(C_2H_3O)O_3$, concentrirter Chlor- oder Bromwasserstoff Lävulinsäure; Kaliumpermanganat oxydirt nicht (wie die β-Verbindung) zu Dioxy-Valerolakton (Thiele, a. a. O.); Alkalien und Barythydrat in wässeriger Lösung liefern Lävulinsäure, alkoholisches Kali färbt intensiv orangegelb (unter Bildung von Oxyfuranolen?), und alkalisch reagirende Amine sowie Anilin nebst Benz- oder Anis-Aldehyd führen (unter geringer theilweiser Umlagerung in die β-Verbindung) in doppelt-ungesättigte Laktone vom Typus

```
R . CH=C . CH=C . CH3
       |      |
       CO-----C
```

über, deren Aufspaltung ungesättigte Ketonsäuren

```
R.CH=C.CH2.CO.CH3
     |
     COOH
```

ergiebt (Thiele, a. a. O.).

β-Angelikalakton ist ein farbloses, wohlriechendes, bitteres Oel, bleibt bei — 17° noch flüssig, siedet inconstant bei 208°, unter 25 mm Druck bei 83 bis 84°, hat das specifische Gewicht 1,1084 bei 0°, und löst sich leicht in Alkohol und Aether, sowie ziemlich leicht in Wasser, nämlich in fünf bis sechs Theilen bei 15°; die wässerige Lösung bleibt selbst beim Kochen fast völlig neutral; auch wird sie von concentrirten Säuren nicht, und von Alkalien nur schwierig und allmählich verändert; Ammonium-Acetat lagert sie nur langsam und zu einem kleinen Theile in die α-Verbindung um, Anilin gar nicht, leicht und glatt aber Triäthylamin beim Kochen im Wasserbade (Thiele). Die Oxydation mit Kaliumpermanganat ergiebt Dioxy-Valerolakton

```
CHOH.CHOH.CH.CH3
|           |        ;
CO ---------O
```

mit Brom entsteht ein Additionsproduct, das von dem aus α-Angelikalakton ganz verschieden ist, und beim Kochen mit Wasser Bromlävulinsäure und eine andere bromhaltige Säure liefert. Das β-Angelikalakton bildet sich auch durch Destillation des oben erwähnten Chlor-Valerolaktones bei 160°; mit Wasser erhitzt, zerfällt letzteres in Salzsäure und Lävulinsäure, und mit Brom erhält man Chlorbibrom-Valeriansäure $C_6H_5ClBr_2O_2$, die beim Kochen mit Wasser etwas Mono- und viel Bibrom-Lävulinsäure abspaltet.

Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert Lävulinsäure Essigsäure und Kohlensäure, bei jener mit verdünnter Salpetersäure Essigsäure, Kohlensäure, Bernsteinsäure, Oxalsäure, Ameisensäure (?), Malonsäure (?), und Blausäure (Tollens, A. 206, 236). Unter dem Einflusse dunkler elektrischer Entladung wird nur sehr wenig Sauerstoff und auch fast kein Stickstoff absorbirt (Berthelot, C. r. 126, 681). Die Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor erfolgt erst bei 150 bis 200°, und ergiebt normale Valeriansäure, sowie feste und aromatische Kohlenwasserstoffe (Tollens, a. a. O.); durch Reduction mit Natriumamalgam erhält man in saurer Lösung sehr leicht und vollständig normale Valeriansäure, in alkalischer aber Valerolakton $C_5H_8O_2$ oder

$$\begin{array}{l}CH_3.\underset{|}{C}H.CH_2.\underset{|}{C}H_2\\ \quad\;\; O \text{---------} CO\end{array},$$

das bei 206° siedet und bei —31° erstarrt (Wolff, A. 208, 104; Henry, Z. Ph. 10, 97).

Mit Jod und Natron liefert die Lävulinsäure ausnehmend leicht Jodoform (Tollens, B. 14, 1950), mit Brom und verdünnter Natronlauge Bromoform (Tiemann und Semmler, B. 28, 2129), unter Umständen aber sogleich Tetrabrom-Methan CBr_4 (Wallach, A. 275, 145); Jodsäure ergiebt Bijod-Acetacrylsäure $C_5H_4J_2O_3$ (Angeli und Chiussi, B. 22, 2205), Fünffach-Schwefelphosphor bei 130 bis 140° Oxythiotolen (Thiotenol)

$$CH_3.C\overset{\diagup CH-CH \diagdown}{\underset{\diagdown S \diagup}{\quad}}C.OH,$$

Dreifach-Schwefelphosphor α-Thiotolen

$$CH_3.C\overset{\diagup CH-CH \diagdown}{\underset{\diagdown S \diagup}{\quad}}CH$$

(Paal, B. 19, 551 und 555); die Einwirkung des Chlorphosphors und der Halogene wird weiter unten erwähnt werden. Leitet

man in frisch destillirte Lävulinsäure salpetrige Säure ein, so fällt ein weisses, amorphes, an feuchter Luft und bei 100° zersetzliches, in allen Lösungsmitteln unlösliches Pulver aus, das ein Fsteranhydrid der Di-Isonitroso-Lävulinsäure,

$$O<\begin{matrix}CO.C(NOH).C(NOH).C(OH)_2.CH_3\\C(OH)(CH_3).C(NOH).C(NOH).COOH\end{matrix},$$

zu sein scheint, und mit Alkali behandelt in Hydroxylamin und eine Säure $C_{10}H_{12}O_{12}$ zerfällt (HANTZCH und WOHLBRÜCK, B. 20, 1321). Eine β-Isonitroso-Lävulinsäure, $CH_3.CO.C(NOH).CH_2.COOH$, erhält man aus Acetbernsteinsäure-Ester und salpetriger Säure; sie bildet Büschel weisser Nadeln vom Smp. 119°, ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, wirkt reducirend, liefert krystallisirte Salze und ein krystallisirtes Hydrazon, zerfällt bei 188° in Kohlensäure und Isonitroso-Methylaceton $CH_3.CO.C(NOH).CH_3$, spaltet beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Diacetyl $\begin{matrix}CO.CH_3\\|\\CO.CH_3\end{matrix}$ ab, und wird durch Hydroxylamin in das Dioxim der Nitroso-Lävulinsäure $CH_3.C(NOH).C(NOH).CH_2.COOH$, sowie in dessen Lakton übergeführt (THAL, B. 25, 1718).

Sehr mannigfaltig sind die Derivate, die Lävulinsäure durch Condensationen verschiedener Art liefert: mit Formaldehyd erhält man das Lakton der Formaldehyd-Lävulinsäure $C_{10}H_{16}O_6$, die mit den Substanzen der Pentaerythrit-Gruppe verwandt ist (RAVE und TOLLENS, A. 276, 69); mit Nitromalonsäure-Aldehyd Nitro-Oxyphenyl-Essigsäure $C_8H_7NO_5$ (HILL, Am. 24, 1); mit einer alkalischen Lösung von o-Nitrobenzaldehyd entstehen Stoffe der Indigoreihe (ERLENMEYER, B. 23, 74; KEHR, B. 24, 2776); mit Furolwasser nebst etwas concentrirter Schwefelsäure Farbstoffe, deren röthliche Lösung durch einen bernsteingelben Ring scharf abgegrenzt wird (UDRÁNSZKY, H. 12, 355); mit Glycerin ölige Substanzen nicht näher bekannter Natur (GASSMANN, Mon. IV, 10, 348); mit Diazobenzol Diformazyl-Derivate (BAMBERGER und KUHLEMANN, B. 26, 2979; BAMBERGER und MÜLLER, J. p. II, 64, 199); mit Benzyl zwei Anhydro-Benzyl-Lävulinsäuren (JAPP und MURRAY, N. 74, 105); mit Isatinsäure Abkömmlinge der α-β-Dimethylcinchonin-Dicarbonsäure (ENGELHARD, J. pr. II, 57, 467); mit Aethyl-, Amyl-, Benzyl-, und Phenyl-Mercaptan Mercaptole vom Typus $CH_3.C(S.C_2H_5)_2.CH_2.COOH$, die bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Disulfone vom Typus $CH_3.C(SO_2.C_2H_5)_2.CH_2.CH_2$

.COOH übergehen (ESCALES und BAUMANN, B. 19, 1787; POSNER, B. 32, 2809 und 34, 2643); Thioglykolsäure giebt eine krystallisirte Verbindung $CH_3.C=(S.CH_2.COOH)_2.CH_2.CH_2.COOH$ (BONGARTZ, B. 21, 478); mit Phenol, Resorcin und Chinon scheiden sich roth bis braun gefärbte charakteristische Condensationsproducte ab (SELIWANOFF, B. 20, 181). Mit Phloroglucin und Salzsäure unter den nämlichen Bedingungen wie Arabinose, Xylose u. s. f., zusammengebracht (s. oben), liefert die Lävulinsäure keine Fällung (COUNCLER, B. 28, 27). — Setzt man zu einer wässerigen Lävulinsäurelösung einige Tropfen verdünnte Nitroprussidnatrium-Lösung und dann einige Tropfen Natronlauge, so entsteht eine dunkel kirschrothe Färbung, die bei Zugabe von Essigsäure ins Himbeerrothe umschlägt, und eine scharfe Reaction zum Nachweise der Lävulinsäure darbietet (KOSSEL und NEUMANN, B. 27, 2220).

Mit Blausäure vereinigt sich Lävulinsäure, nach VOLHARD (a. a. O.), zunächst zu einem Cyanhydrine:

$$CH_3.CO.CH_2.CH_2.COOH + HCN = {CH_3 \atop CN}{>}C{<}{OH \atop CH_2.CH_2.COOH},$$

das aber sogleich unter Wasserabspaltung in Cyan-Valerolakton

$$\begin{array}{l} \qquad\quad O\text{———}CO \\ \qquad\quad | \qquad\quad\;\; | \\ {CH_3 \atop CN}{>}C.CH_2.CH_2 \end{array}$$

übergeht. Die Behandlung von Lävulinsäure mit Cyankalium und Salzsäure führt ebenfalls zum Cyan-Valerolakton $C_6H_7NO_2$, neben dem, durch weitere Einwirkung der Salzsäure, auch $C_6H_9NO_3$ auftritt, d. i. das Amid der α-Methyl-Glutolaktonsäure $C_6H_8O_4$; die directe Behandlung des Cyan-Valerolaktons mit Salzsäure ergiebt ebenfalls dieses Lakton, sowie dessen zugehörige Säure, die α-Methyl-Oxyglutarsäure $C_6H_{10}O_5$, die in Berührung mit concentrirter Schwefelsäure in Kohlensäure und Lävulinsäure zerfällt, und durch Jodwasserstoff zu α-Methyl-Glutarsäure reducirt wird (KRECKELER und TOLLENS, B. 18, 2018; 19, 706 und 3269; A. 238, 287).

Mit Hydroxylamin vereinigt sich Lävulinsäure unter allen Umständen nur zu einem Oxime $CH_3.C(NOH).CH_2.CH_2.COOH$, das identisch mit der γ-Nitroso-Valeriansäure ist (MEYER, B. 16, 168 und 822; MÜLLER, B. 16, 1617; SCHAEFER, A. 264, 152; DOLLFUS, B. 25, 1932); es bildet Krystalle vom Smp. 95°, ergiebt ein krystallisirtes Chlorhydrat und Acetat (Smp. 75°), wird nicht

durch Natriumamalgam, wohl aber durch Zink und Salzsäure wieder zu Lävulinsäure reducirt, und liefert bei raschem Erwärmen auf 100⁰ Methylsuccinimid

$$\begin{array}{l} CH_2.CO \\ | \\ CH_2.CO \end{array}\!\!>\!N.CH_3$$

(RISCHBIETH, B. 20, 2669; BREDT und BOEDDINGHAUS, A. 251, 369).

Hydrazin (Hydrazinsulfat nebst der äquivalenten Menge Natron) verbindet sich mit Lävulinsäure zu Lävulinsäure-Hydrazid, $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.NH.NH_2$, das sich auch beim Zusammentreffen von Lävulinsäure-Aethylester (s. unten) und Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung abscheidet; es bildet glänzende weisse Krystalle vom Smp. 82⁰, ist kaum löslich in Aether und Benzol, ziemlich in kaltem Wasser uud Alkohol, leicht in verdünnten Säuren und Alkalien, und zerfällt beim Erhitzen in Wasser und 3-Methyl-Pyridazinon (CURTIUS und ROTHENBURG, J. pr. II, 50, 522 und 51, 508; POPPENBERG, B. 34, 3263).

Lävulinsäure-Phenyl-Hydrazon fällt schon aus verdünnter wässeriger, und zwar auch aus alkalischer Lösung der Lävulinsäure auf Zusatz von Phenylhydrazin aus, und hat die Formel $CH_3.C=(N_2H.C_6H_5).CH_2.CH_2.COOH$ (FISCHER und JOURDAIN, B. 16, 2242; FISCHER, B. 19, 1563 und R. 887; B. 28, 1149; A. 236, 116; NICOT, C. 87, 415). Phenylhydrazon-Lävulinsäure bildet prachtvolle, farb- und geruchlose, an der Luft etwas zerfliessliche monokline Tafeln vom Smp. 108⁰, die sich nach BEHRENS (Chz. 26, 1155) zum mikroskopischen Nachweise der Lävulinsäure eignen, ist in kaltem Wasser wenig, in heissem reichlich, in Alkohol, Aether, Glycerin, Chloroform und Benzol leicht löslich, und besitzt stark antiseptische und antipyretische Eigenschaften, die aber, der höchst unangenehmen Nebenwirkungen halber, praktisch keine Verwerthung finden können (DROBNER, C. 92, 954). Bei 170 bis 175⁰ zerfällt sie in Wasser und ein Anhydrid

$$CO\!<\!\begin{array}{l} N(C_6H_5).N \\ CH_2\!-\!-CH_2 \end{array}\!\!>\!C.CH_3,$$

das grosse, farblose, in Wasser, Alkohol und Chloroform leicht, in Aether und Benzol schwer lösliche Tafeln bildet, bei 106⁰ schmilzt, bei 350⁰ siedet, mit Chlorphosphor Derivate des Pyridazones liefert, und sich direct nitriren lässt; der hierbei entstehende Körper $C_{11}H_{11}N_3O_3$ (Smp. 118⁰) ist das Anhydrid der p-Nitrophenylhydrazon-Lävulinsäure $C_{11}H_{13}N_3O_4$, die in hellgelben,

oberhalb 200° unter Zersetzung schmelzenden, in heissem Alkohol und Aceton leicht löslichen Nadeln krystallisirt, sich mit Natronlauge prächtig feuerroth färbt, und auch direct durch Zusammenbringen ihrer Componenten in schwach salzsaurer Lösung gewonnen werden kann (ACH, A. 253, 44 und 57; FEIST, B. 33, 2099). Reducirt man die Phenylhydrazon-Lävulinsäure in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam und Eisessig, so erhält man nach TAFEL (B. 19, 2414) γ-Amidovaleriansäure,

$$CH_3.CH(NH_2).CH_2CH_2.COOH,$$

deren Anhydrid, mit Zinkstaub destillirt, Methylpyrrol giebt; neutralisirt man mit Natron und destillirt im Oelbade bei 130°, so entsteht s-Methylpyrrolidon,

$$\begin{array}{l} CH_2 . CO \diagdown \\ | \qquad\qquad\qquad NH, \\ CH_2 . CH(CH_3) \diagup \end{array}$$

das mit Alkali behandelt in γ-Amidovaleriansäure, und mit salpetriger Säure in ein Nitrosamin $C_5H_8O_2N_2$, und weiterhin in γ-Oxyvaleriansäure, $CH_3.CHOH.CH_2.CH_2.COOH$, und in Valerolakton übergeht (TAFEL, B. 22, 1860). Beim Erhitzen mit Chlorzink im Oelbade bei 130° ergiebt die Phenylhydrazon-Lävulinsäure viel α-Methyl-β-Indolessigsäure

$$C_6H_4 \langle \begin{array}{c} C(CH_2.COOH) \\ NH \end{array} \rangle C.CH_3 \quad ,$$

die bei 190° in Kohlensäure und Dimethylindol zerfällt. Kocht man Phenylhydrazon-Lävulinsäure, oder auch Lävulinsäure selbst, mit überschüssigem Phenylhydrazin, so entsteht ihr Hydrazid,

$$CH_3.C = (N_2H.C_6H_5).CH_2.CH_2.CO(N_2H_2.C_6H_5),$$

in weissen, alkohol-löslichen Prismen vom Smp. 181°; denselben Körper erhält man auch aus dem Chloride der Lävulinsäure (s. weiter unten), aus dem Cyan-Valerolakton, und dem Acetyl-Oxyvalerolakton (VOLHARD, A. 267, 106). — Aehnliche krystallisirte Verbindungen geht die Lävulinsäure auch mit anderen aromatischen Hydrazinen ein, z. B. mit β-Naphtyl-Hydrazin (STECHE, A. 242, 367), Methylphenyl-Hydrazin (DEGEN, A. 236, 159), u. s. f.

Mit Semicarbazid vereinigt sich Lävulinsäure zu Lävulinsäure-Semicarbazon, $CH_3.C(=N.NH.CO.NH_2).CH_2.CH_2.COOH$ (BLAISE, C. r. 128, 183; PECHMANN, B. 33, 3337); es krystallisirt

in feinen Nadeln oder farblosen Prismen, die bei 187° unter Zersetzung schmelzen, löst sich leicht in heissem Wasser und in Sodalösung, schwieriger in heissem Alkohol, gar nicht in Essigsäure, und liefert beim Erhitzen 3-Methyl-Pyridazinon, identisch mit dem von CURTIUS aus Lävulinsäurehydrazid erhaltenen.

Lävulinsäure-Amid, $C_5H_9NO_2$, gewinnt man durch Einwirkung starker alkoholischer Ammoniaklösung auf den Aethylester der Lävulinsäure oder auf α-Angelikalakton (WOLFF, A. 229, 249); es krystallisirt aus Chloroform in sechseckigen weissen Tafeln vom Smp. 107°, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, wird aus diesen Lösungen durch Pottasche wieder abgeschieden, zersetzt sich unter Wasserabspaltung bei 135°, und wird durch Säuren und Alkalien zerlegt.

Lävulinsäure-Chlorid, $CH_3.CO.CH_2.CH_2.COCl$, entsteht nach BREDT (A. 256, 314) aus Lävulinsäure und Chloracetyl bei tiefer Temperatur, sowie aus α-Angelikalakton und Salzsäure; möglicherweise ist es aber γ-Chlorvalerolakton

$$\begin{array}{l} \quad\quad\;\; O\text{———}CO \\ \quad\quad\;\; | \quad\quad\quad | \\ {}^{CH_3}_{Cl}\!>\!C.CH_2.CH_2. \end{array}$$

Ein Bromid der Lävulinsäure soll sich nach PERKIN und MARSCHALL (N. 62, 175) aus Bromwasserstoff und Acetyl-Trimethylen bei gewöhnlicher Temperatur bilden.

Lävulinsäure-Aldehyd entsteht nach HARRIES (a. a. O.), gemäss der Gleichung

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad O \\ \quad\quad\; / \;\; \backslash \\ CH_3.C \quad\; CH \\ \quad\;\; \| \quad\quad \| \\ \quad HC\text{——}CH \end{array} + H_2O = CH_3.CO.CH_2.CH_2.COH,$$

durch Aufspaltung von α-Methylfuran beim zwölfstündigen Kochen mit 3 Vol. salzsauren Wassers bei 120°; besser erhält man ihn, indem man 10 g Lävulinsäure-Methylal in 60 ccm heissem Wasser löst, mit 3 g 40 procentiger Salzsäure rückfliessend zehn Minuten kocht, das rasch gekühlte und sorgsam mit Natriumcarbonat neutralisirte Filtrat mit absolutem Aether überschichtet, wiederholt mit Aether ausschüttelt, und den Aether aus den vereinigten abgehobenen Schichten verdunstet. In sehr guter Ausbeute gewann HARRIES (B. 36, 1934) diesen Aldehyd aus Methylheptenon $(CH_3)_2.C=CH.(CH_2)_2.CO.CH_3$ und aus Allylaceton $CH_2=CH.(CH_2)_2.CO.CH_3$ durch Oxydation mittelst ozonisirten Sauer-

stoffes, die (wie in analogen Fällen) merkwürdiger Weise nicht oder kaum bis zur Entstehung der zugehörigen Säure fortschreitet. Der Aldehyd ist eine farblose, lichtbrechende, haltbare Flüssigkeit von stechendem Geruche und ätzenden Eigenschaften, siedet an der Luft unter Zersetzung bei 186 bis 188° und unter 12 bezw. 8,5 mm Druck bei 70 bezw. 66°, bleibt bei —21° noch flüssig, zeigt das specifische Gewicht 1,0156 bei 16°, ist mit Wasserdampf leicht flüchtig, und löst sich leicht in Wasser, Alkohol, und Aether. Er reducirt heisse FEHLING'sche und kalte ammoniakalische Silberlösung, färbt sich mit Schwefelsäure roth, mit Natronlauge braun, und wird durch Silberoxyd zu Lävulinsäure oxydirt; Ammoniak giebt ein Additionsproduct, das beim Kochen mit Essigsäure oder bei der trockenen Destillation α-Methyl-Pyrrol liefert; Hydroxylamin lässt ein Dioxim $CH_3 . C(=N.OH).CH_2.CH(=N.OH)$ entstehen (weisse Sterne, Smp. 68°), Semicarbazid und Natriumbisulfat erzeugen krystallisirte Verbindungen, und Phenylhydrazin veranlasst unter Ringschliessung die Abscheidung von Phenyl-Methyl-Dihydro-Pyridazin $C_{11}H_{12}N_2$ (weisse Nadeln vom Smp. 197°).

Lävulinsäure-Aldehyd-Dimethyl-Acetal, $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH(O.CH_3)_2$, erhielt HARRIES (B. 31, 37) aus dem im Buchentheer, und nach ATTERBERG (B. 13, 879) auch im Kiefernöle vorkommenden Sylvan, d. i. α-Methylfuran

```
            O
           / \
  CH3 . C     CH
        ||    ||
       HC ——— CH
```

durch 24 stündiges rückfliessendes Kochen mit schwacher absolut methylalkoholischer Salzsäure im Wasserbade bei 120°. Es ist eine farblose, stark lichtbrechende, brenzlich riechende Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 0,9684 bei 18°, siedet unter 17 bezw. 13 mm Druck bei 78 bis 88 bezw. 79 bis 80°, verflüchtigt sich leicht mit Wasserdampf, und löst sich leicht in kaltem und heissem Wasser (in sechs Theilen), Alkohol, und Aether. Es ist gegen heisses Alkali beständig, reducirt nicht kochende FEHLING-sche Lösung, wohl aber kalte ammoniakalische Silberlösung, giebt mit Brom und Alkali Bromoform und das Methylal des Bernsteinsäure-Halbaldehydes $\begin{matrix} CH_2.COOH \\ \vdots \\ CH_2.CH(O.CH_3)_2 \end{matrix}$, und mit verdünnter kochender Salzsäure Lävulinsäure-Aldehyd (s. unten); das Oxim

ist ölig, das Hydrazon ebenfalls, so dass es nur allmählich krystallisirt, und dabei unter Ringschliessung in Phenyl-Methyl-Dihydro-Pyridazin $C_{11}H_{12}N_2$ übergeht.

Lävulinsäure - Aldehyd - Diäthyl - Acetal, $CH_3.CO.CH_2CH_2.CH(O.C_2H_5)_2$, entsteht aus α-Methylfuran und absolut alkoholischer Salzsäure, gleicht in jeder Hinsicht dem Dimethylacetal, und siedet unter 11 mm Druck bei 92 bis 93° (HARRIES, a. a. O.).

Von den Salzen der Lävulinsäure sind zahlreiche bekannt (TOLLENS, B. 14, 1950 und Z. 31, 203; TOLLENS und BLOCK, Z. 37, 27; KRECKELER und TOLLENS, B. 18, 2020; WEHMER, C. 87, 447; CONRAD und GUTHZEIT, B. 19, 42): $C_5H_7NaO_3$ bildet weisse, sehr zerfliessliche Nadeln, $C_5H_7KO_3$ weisse Warzen, und besitzt nach TANATAR (Z. Ph. 9, 90) eine Lösungswärme von + 1,44 Cal.; seine Elektrolyse ergiebt 2-7-Oktandion

$$\begin{array}{l} CH_2.CH_2.CO.CH_3 \\ | \\ CH_2.CH_2.CO.CH_3, \end{array}$$

Essigsäure, Kohlensäure und Kohlenoxyd, und, falls gleichzeitig essigsaures oder brenztraubensaures Kalium zugegen ist, auch Methylpropylketon bezw. Acetonylaceton (HOFER, B. 32, 650); $(C_5H_7O_3)_2.Ca + 2H_2O$, $(C_5H_7O_3)_2.Ba + 2H_2O$, und $(C_5H_7O_3)_2.Sr + 2H_2O$ krystallisiren in schönen Nadeln und Prismen, lösen sich leicht in Wasser, verlieren ihr Krystallwasser bei 130°, und werden bei höherer Temperatur gummös; $(C_5H_7O_3)_2.Cu$ bildet flache, dunkelgrüne Blätter, $C_5H_7AgO_3$ sehr charakteristische sechsseitige Täfelchen, die sich bei 17° C. in 150, bei 20° in 115, und bei 22° in 112 Theilen Wasser lösen; $(C_5H_7O_3)_2.Hg$ scheidet sich beim Eintragen frisch gefällten Quecksilberoxydes in sehr charakteristischen silberglänzenden Blättchen ab, und zeigt bei 25° für $v = 64$ und 128 die moleculare Leitfähigkeit $\mu = 7{,}88$ und 12,54 in reciproken SIEMENS-Einheiten (LEY, B. 33, 1010); $(C_5H_7O_3)_2.Zn$ krystallisirt in weissen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Nadeln, das basische Zinksalz ist in Wasser löslich, das Eisensalz scheidet sich in Gestalt rothbrauner Flocken aus, und die Mangan- und Magnesia-Salze lassen sich ebenfalls krystallinisch gewinnen; die Rosanilin-, Chrysanilin-, Chrysoidin- und Anilinviolett-Salze stellte OSTWALD dar, und prüfte ihr Absorptionsspectrum (Z. Ph. 9, 598).

Auf Zusatz von überschüssiger Natronlauge zu dem erwähnten Quecksilbersalze bilden sich eigenthümliche substituirte

Quecksilber-Lävulinsäuren $C_5H_6HgO_3$ und $C_5H_4Hg_2O_3$; sie sind weisse, amorphe Massen, lösen sich in Alkalien, werden schon durch Essigsäure gefällt, und ergeben bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff wieder Lävulinsäure (LEY, a. a. O.).

Ueber die Reactionsgeschwindigkeit der lävulinsauren Salze mit Phenylhydrazin veröffentlichte KLDIASCHWILI (C. 1903b, 492) einige Angaben, denen gemäss der Charakter der einzelnen Metalle einen weitgehenden Einfluss ausübt.

Die Ester der Lävulinsäure kann man durch vorsichtige Behandlung der alkoholischen Lösungen mit Schwefelsäure, oder durch Einwirkung der Jodalkyle auf das Silbersalz darstellen, und nach FISCHER und SPEIER auch in sehr guter Ausbeute durch vierstündiges Kochen von je 30 g des wasserfreien Alkohols mit 10 g Lävulinsäure und 0,3 g Salzsäure (B. 28, 3255). Für den Methyl-, Aethyl-, und Propyl-Ester, $C_5H_7O.CH_3$, $C_5H_7O.C_2H_5$, $C_5H_7O.C_3H_7$, fanden KEHRER und TOLLENS (A. 206, 236) die Siedepunkte 191°, 201°, 216°, die specifischen Gewichte $d_0 =$ 1,0684, 1,0325, 1,0103 und $d_{20} =$ 1,0519, 1,0156, 0,9937, und die Molecular-Refractionen 31,47, 36,03, 40,70; WEGSCHEIDER (M. 13, 266) beobachtete bei 15° $d_{15} =$ 1,0545, 1,0184, 0,9966, und die Brechungsexponenten für $D_{15} =$ 1,4240, 1,4234, 1,4270; die Dielektricitäts-Constante des Aethylesters ist nach DRUDE bei 21° $c = 11{,}9$ (Z. Ph. 23, 310).

Der Methylester condensirt sich mit Bromisobuttersäure-Methylester zum Methylester des Laktones der α-α-β-Trimethyl-β-Oxyadipinsäure, die beim Verseifen in Lävulinsäure und Isobuttersäure zerfällt (BLAISE, C. r. 130, 1033). Der Aethylester bildet mit Aethyl-Mercaptan und anderen Mercaptanen Mercaptole, die sich, ebenso wie jene der Lävulinsäure selbst, zu Disulfonen oxydiren lassen (POSNER, B. 32, 2809; 34, 2643); mit Blausäure giebt er ein Cyanhydrin, das, mit Ammoniak oder Anilin behandelt, Derivate des Pyrrolidons entstehen lässt (KÜHLING, B. 22, 2364; 23, 708); mit Hydroxylamin erhält man ein Oxim vom Smp. 38°, das in kaltem Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich ist (MICHAEL, J. pr. II, 44, 113); mit Hydrazinhydrat einen Aether des Lävulinsäure-Hydrazides $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.NH.NH_2$ [oder vielleicht der Hydrazon-Lävulinsäure $CH_3.C=(N.NH_2).CH_2.CH_2.COOH$], dessen grosse, farblose Prismen bei 82° schmelzen, und der bei weiterem Erhitzen in Wasser und 3-Methyl-Pyridazinon

$$CH_3.C\begin{matrix}\nearrow N & NH \\ \searrow CH_2. & CH_2\end{matrix}\!>CO$$

zerfällt (CURTIUS, B. 26, 409; J. pr. II, 50, 508); mit Phenylhydrazin die Verbindung $C_7H_{11}O_2.N_2H.(C_6H_5)$, die in Platten vom Smp. 107° krystallisirt, in heissem Alkohol und Benzol leicht löslich ist, und bei der Chlorzinkschmelze Methylindol-Essigester giebt (MICHAEL, a. a. O.; FISCHER, a. a. O.). Mit Natriumacetessigester liefert der Lävulinsäure-Ester einen dicken, weissen, an der Luft zersetzlichen Niederschlag (SCHNEIDEWIND, B. 21, 1324), mit Natriumäthylat Derivate des Cyclo-Pentadiëns (DUDEN und FREYDAG, B. 36, 944), mit Magnesium-Bromäthylat, $Mg<^{C_2H_5}_{Br}$, (und mit analogen Verbindungen) das Lakton einer Säure

$$C_2H_5.C<^{C_2H_5}_{OH}.CH_2.CH_2.COOH$$

(d. i. Aethyl-4-Heptanolid) und glykolartige Derivate (GRIGNARD, C. r. 135, 627), und mit Bromessigester und Zink den Methyl-Oxy-Adipinsäureester $C_2H_5.OOC.CH_2.C<^{OH}_{CH_3}.CH_2.COOH$ und dessen Lakton (DUDEN und FREYDAG, B. 36, 953); mit Oxalsäure-Ester und Natriumäthylat ergiebt er den Ester der Diketo-Pimelinsäure oder Oxal-Lävulinsäure, $COOH.CO.CH_2.CO.CH_2.CH_2.COOH$, ein farbloses, unter 27 mm Druck bei 198° siedendes, in Wasser unlösliches, in Alkohol und Aether leicht lösliches Oel (WISLICENUS, B. 21, 2583; WISLICENUS und GOLDSTEIN, B. 31, 622). — Einen Glycerinester der Lävulinsäure erwähnt GASSMANN, giebt jedoch keine nähere Beschreibung (Mon. IV, 11, 630).

α-Bromlävulinsäure, $CH_3.CO.CH_2.CHBr.COOH$, gewinnt man durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf Acetacrylsäure, $CH_3.CO.CH = CH.COOH$, in glänzenden, bei 79° schmelzenden Tafeln, die in Alkohol, Aether und Chloroform leicht, in Schwefelkohlenstoff und Ligroin schwer löslich sind; mit heissem Wasser oder Carbonaten erhält man aus ihr α-Hydroxy-Lävulinsäure, $CH_3.CO.CH_2.CHOH.COOH$, als krystallinische, stark reducirende Masse, die beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt (104°) ein Anhydrid $C_{10}H_{12}O_6$ bildet, dessen farblose Tafeln sich leicht in Wasser und Alkohol lösen, bei 263° schmelzen, und mit heissem Wasser die Säure regeneriren (WOLFF, A. 264, 229).

β-Bromlävulinsäure, $CH_3.CO.CHBr.CH_2.COOH$, erhält man durch Einwirkung von Brom auf Lävulinsäure bei tiefer Temperatur (—8 bis —10°), ferner aus α-Angelikalakton und Brom, sowie beim Kochen von Dibrom-Valerolakton, $C_5H_6Br_2O_2$,

mit Wasser; sie krystallisirt in langen, monoklinen Nadeln, die nach BURWELL (Kryst. 19, 442) das Axenverhältniss $a:b:c = 1,2483:1:0,5077$, und den Axenwinkel 82° 18′ zeigen, schmilzt bei 59°, und ist in heissem Wasser, Alkohol, Aether und heissem Schwefelkohlenstoff leicht löslich. Mit Brom giebt sie α-β-Bibromlävulinsäure, mit Thioharnstoff glatt α-Methyl-μ-Amidothiazol-β-Essigsäure, $C_6H_8N_2SO_2$ (CONRAD und SCHMIDT, A. 285, 203), mit Alkali (besonders Soda) schon in der Kälte, und mit trockenem Natriumacetat beim andauernden Erhitzen Acetacrylsäure, $CH_3.CO.CH = CH.COOH$, und β-Hydroxy-Lävulinsäure, $CH_3.CO.CHOH.CH_2.COOH$; diese ist ein hellgelbes reducirendes Oel, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aether und Chloroform, bildet leicht zersetzliche und (mit Ausnahme des Zinksalzes) amorphe Salze, geht bei langem Stehen, sowie beim Erhitzen auf 150° in das krystallisirte, bei 240° schmelzende, in Wasser, Alkohol und Aether schwer lösliche Lakton $C_{10}H_{12}O_6$ über, spaltet beim Kochen mit Wasser Diacetyl ab, und liefert bei mehrstündigem Erhitzen mit starkem Ammoniak Tetramethyl-Pyrazin $C_4H_2(CH_3)_3 + 3H_2O$, mit Anilin 2-3-Dimethyl-Indol $C_8H_5(CH_3)_2N$, mit o- und p-Toluidin 2-3-5-Trimethyl-Indol $C_8H_4(CH_3)_3N$, mit Aethylanilin 2-3-7-Dimethyläthyl-Indol $C_8H_5(CH_3)_2(C_2H_5)N$, mit den Naphtylaminen die Dimethylnapht-Indole u. s. f. (KNORR, B. 19, 46; WOLFF, B. 20, 428; 21, 123 und 3360); mit Phenylhydrazin giebt sie das Dihydrazon des Diacetyles, mit Hydroxylamin Isonitroso-β-Oxyvaleriansäure $CH_3.C = (NOH).CHOH.CH_2.COOH$ (WOLFF, A. 264, 229). Der Aethylester der β-Bromlävulinsäure, $C_5H_6BrO_3.C_2H_5$, entsteht durch Einwirkung von Brom auf Lävulinsäure-Aethylester, ist ein schweres Oel vom specifischen Gewichte 1,349 bei 15°, siedet unter Zersetzung bei 240°, giebt mit Natracet-Essigester Diacet-Glutarsäure-Ester, $C_{14}H_{20}O_6$, mit Natrium-Malonsäureester α-Carboxyl-Acetglutarsäure-Ester, $C_{14}H_{22}O_7$, mit Thioharnstoff den Aethylester der oben genannten Säure, mit Thiophenolnatrium β-Thiophenyl-Lävulinsäure-Ester, $C_{13}H_{16}O_3S$, und mit Phenylhydrazin Acetacrylsäure-Phenylhydrazon, $C_{11}H_{12}O_2N_2$, dessen Reduction zur Methyl-Indolessigsäure führt (CONRAD und GUTHZEIT, B. 17, 2285 und 19, 42; WOLFF, B. 20, 428; DELISLE, B. 22, 306; BENDER, B. 21, 2493; CONRAD und SCHMIDT, a. a. O.; EMERY, J. pr. II, 53, 308).

α-β-Dibromlävulinsäure, $CH_3.CO.CHBr.CHBr.COOH$, erhält man aus Acetacrylsäure (in Chloroformlösung) und Brom, sowie durch Reduction der Bibrom-Acetacrylsäure, $CH_3.CO.CBr_2$

$.CBr_2.COOH$, in Gestalt glänzender, weisser Nadeln vom Smp. 107°, die sich leicht in Alkohol, Aether, und Schwefelkohlenstoff, schwer in Wasser und Benzol lösen (WOLFF, B. 20, 428; CIAMICIAN und ANGELI, B. 24, 1347).

Die isomere β-δ-Dibromlävulinsäure, $CH_2.Br.CO.CHBr.CH_2.COOH$, lässt sich durch Behandlung von Lävulinsäure in eiskalter wässeriger, ätherischer, oder Chloroform-Lösung mit Brom gewinnen, krystallisirt in langen, monoklinen, nicht zerfliesslichen Nadeln vom Smp. 113 bis 115°, löst sich leicht in allen üblichen Lösungsmitteln, auch in heissem Wasser und Benzol, dagegen wenig in Schwefelkohlenstoff und Ligroin, wird durch heisses Wasser allmählich, durch Alkalien rasch zersetzt, liefert bei anhaltendem Kochen mit Wasser Diacetyl und Diacetylcarbonsäure (Glyoxyl-Proprionsäure) $C_5H_6O_4$, und bei der Oxydation mit Salpetersäure Dibromnitromethan $CBr_2(NO_2)_2$ und Brombernsteinsäure $C_4H_6BrO_4$ (HELL und KEHRER, B. 17, 1981; WOLFF, A. 229, 249; A. 260, 79; B. 26, 2216). Mit Thioharnstoff entsteht eine den vorgenannten analoge Thiazolverbindung (CONRAD und SCHMIDT, a. a. O.), beim Erwärmen mit Schwefelsäure ein Cyklo-Penten-Derivat

```
CBr—CO
||     >CHBr
CH—CO
```

vom Smp. 99°, beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure intermediär δ-δ-Dibromlävulinsäure

```
CH2—CO—CHBr2
|
CH2—COOH
```

und weiterhin ein Cyklo-Penten-Derivat

```
CH—CO
||     >CBr2
CH—CO
```

vom Smp. 137°, und beim Erwärmen mit Essigsäure-Anhydrid β-δ-Dibromlävulinsäure-Anhydrid, $C_{10}H_{10}Br_4O_5$, dessen weisse Nadeln bei 138° schmelzen, und in Benzol leicht löslich sind (WOLFF und RÜDEL, A. 294, 183).

Eine α-β-Bibrom-δ-Trichlor-Lävulinsäure, $CCl_3.CO.CHBr.CHBr.COOH$, bildet sich aus Trichlor-Acetacrylsäure und Brom, krystallisirt in triklinen Prismen vom Smp. 97,5°, ist sublimirbar und mit Wasserdampf flüchtig, löst sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, nicht in Wasser, und zerfällt beim Kochen

mit Kalkwasser in Chloroform und i-Weinsäure (KEKULÉ und STRECKER, A. 223, 188).

Tribromlävulinsäure, $C_5H_5Br_3O_3$, erhält man durch Erwärmen von Lävulinsäure in Chloroform-Lösung mit Brom; sie krystallisirt in dicken, weissen Prismen vom Smp. 81,5°, ist viel löslicher als die Dibromlävulinsäure, und wird beim Kochen mit Wasser oder Alkalien zersetzt (WOLFF, B. 20, 428).

β-Chlorlävulinsäure, $CH_3.CO.CHCl.CH_2.COOH$, entsteht beim Erwärmen von Lävulinsäure oder Lävulinsäure-Ester mit viel Fünffach-Chlorphosphor als hellgelbe, bei 160 bis 165° zersetzliche, in Berührung mit Alkalien zerfallende, und daher keine Salze bildende Flüssigkeit; zugleich scheint sich ihr Chlorid abzuscheiden, sowie ihr Aethylester, $C_5H_6ClO_3.C_2H_5$, der bei 195° siedet (SEISSL, A. 249, 272). CONRAD und GUTHZEIT (B. 17, 2286) beschreiben einen Ester $C_5H_6ClO_3.C_2H_5$, aus Lävulinsäure-Ester mittelst freien Chlors erhalten, als gelbliches Oel vom specifischen Gewichte 1,196 bei 21°, das bei 225 bis 230° siedet, und in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether und Chloroform löslich ist; dieser Ester, der nach BENDER (B. 21, 2493) zwei Verbindungen mit Phenylhydrazin eingeht, kann mit dem ersterwähnten nicht identisch sein, und gehört vielleicht der α-Chlorlävulinsäure an.

Dichlorlävulinsäure, $C_5H_6Cl_2O_3$, gewann SEISSL (a. a. O.) in weissen Nadeln vom Smp. 77° aus Lävulinsäure und Chlor, und ihren bei etwa 200° siedenden Ester aus Lävulinsäure-Aethylester und Fünffach-Chlorphosphor. Gegen concentrirte Schwefelsäure verhält sie sich wie die β-δ-Dibromlävulinsäure.

α-Methyl-Lävulinsäure, $CH_3.CO.CH_2.CH(CH_3).COOH$, erhielt BISCHOFF (A. 206, 319) aus β-Methyl-Acetbernsteinsäure-Ester, BÉHAL (C. r. 132, 342) bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf das im Holzöle vorkommende Methyl-Cyclohexanon

$$CO\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CH_2-CH_2\diagdown}{\diagdown CH\ -CH_2\diagup\!\!\diagup}C-CH_3,$$

und CIAMICIAN und ZANETTI (B. 23, 1788) aus Methyllävulin-Aldoxim (s. unten) durch Kochen mit Alkalien; sie ist ein dicker, farbloser Syrup, bräunt sich an der Luft, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, siedet bei 3 mm Druck unzersetzt bei 153 bis 156°, bei 45 mm unter theilweiser Zersetzung bei 165°, zeigt die Dissociationsconstante $K = 0{,}00303$, und geht bei längerem Kochen, beim Eindampfen, und beim Destilliren unter gewöhn-

lichem Luftdrucke, in das Lakton über; dieses ist eine süsslich riechende Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 1,0588, siedet nach BÉHAL (C. r. 132, 342) bei 205°, nach SPRANKLIN (C. 98, 24) bei 210 bis 214°, löst sich in Wasser bei 0° und bei 100° leichter als bei den zwischenliegenden Temperaturen, und regenerirt mit Alkalien erwärmt die Säure. Die Salze der α-Methyl-Lävulinsäure sind syrupös, ihr Aldoxim entsteht bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf 2-4-Dimethyl-Pyrrol (KNORR, A. 236, 326), ihr Hydrazon $C_{12}H_{16}N_2O_2$ bildet weisse Schuppen vom Smp. 122° und ist unlöslich in Ligroin (ZANETTI, G. 21, 29), der Aethylester siedet bei 208°, und liefert ein Phenylhydrazon, dessen Schmelze mit Chlorzink zur α-Dimethyl-β-Indolessigsäure führt. Salpetersäure oxydirt die α-Methyl-Lävulinsäure zu Kohlensäure, Oxalsäure und Brenzweinsäure; bei der Destillation mit Schwefelphosphor entsteht 1-3-Thioxen

$$\begin{array}{c} CH.C(CH_3) \\ CH_3 \langle \quad \rangle CH, \\ S \end{array}$$

und 1-3-4-Thioxenol

$$\begin{array}{c} CH.C(CH_3) \\ CH_3.C \langle \quad \rangle C.OH \\ S \end{array}$$

(THORNE, B. 18, 2263; BISCHOFF, B. 23, 623; DEGEN, A. 263, 151; ZELINSKY, B. 20, 2017). Ein Anhydrid der Nitroso-α-Methyllävulinsäure, $CH_3 . CO . C(NOH) . CH(CH_3) . COOH$, beobachtete THAL (B. 25, 1718) beim Nitrosiren des β-Methyl-Acetbernsteinsäure-Esters. Der Aldehyd der Methyl-Lävulinsäure ist bisher noch nicht dargestellt; dagegen erhielten CIAMICIAN und ZANETTI (B. 23, 1789), durch Einwirkung von Hydroxylamin auf 2-4-Dimethylpyrrol, nach der Gleichung

$$\begin{array}{l} CH_3.C{=}CH\diagdown \\ \quad\;\; | \qquad\qquad NH + 2NH_3O \\ H.C{=}C(CH_3)\diagup \end{array}$$

$$= NH_3 + \begin{array}{l} CH_3.CH.CH{=}(NOH) \\ \qquad | \\ H_2.C.C(CH_3){=}(NOH) \end{array}$$

sein Dioxim, das beim Kochen mit Alkali, wie oben erwähnt, in Ammoniak und α-Methyl-Lävulinsäure zerfällt.

β-Methyl-Lävulinsäure, $CH_3.CO.CH(CH_3).CH_2.COOH$, stellte BISCHOFF (B. 23, 623; A. 206, 313) aus α-Methylbernstein-

säure-Ester dar; sie ist sehr hygroskopisch, erstarrt bei —12° zu blätterigen Krystallen, siedet unzersetzt bei 242°, löst sich leicht in Wasser, Alkohol, und Aether, giebt leicht lösliche und bis auf das Zinksalz amorphe Salze, ein krystallisirtes Semicarbazon vom Smp. 197°, sowie einen bei 205° siedenden Ester, und wird von Salpetersäure zu Kohlensäure, Brenzweinsäure, und etwas Oxalsäure oxydirt; die Destillation mit Schwefelphosphor ergiebt 1-2-Thioxen

```
CH3.C—CH
    ||  \\
CH3.C    CH
     \  /
      S
```

und 1-2-4-Thioxenol

```
CH3.C—CH
    ||  \\
CH3.C    C.OH;
     \  /
      S
```

mit Blausäure verbindet sich die Säure selbst zu den Nitrilen der cis- und trans-α-β-Dimethyl-Glutolaktonsäure, während die Behandlung ihres Methylesters mit Cyankalium zum Ester der α-β-Dimethyl-α-Oxyglutarsäure führt (Paal und Püschel, B. 20, 2557; Grünewald, B. 20, 2585; Montemartini, B. 29, 2059; Blaise, C. r. 130, 1716).

δ-Methyl-Lävulinsäure oder Homolävulinsäure,

$$CH_2(CH_3).CO.CH_2.CH_2.COOH,$$

liefert das aus dem Dibromide der Hydrosorbinsäure entstehende Isocaprolakton, $C_6H_{10}O_3$, beim Kochen mit viel Wasser; sie krystallisirt in Nadeln vom Smp. 32°, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, wird durch Eisenchlorid lebhaft violett gefärbt, und bildet krystallisirte Salze (Fittig, A. 200, 5; Hillert, A. 268, 67).

α-α-Dimethyl-Lävulinsäure (Mesitonsäure), $CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_2.COOH$, gewann Pinner (B. 14, 1070; 15, 579) durch Kochen mit Salzsäuregas gesättigten Acetones mit Cyankalium und Alkohol; sie krystallisirt in Prismen und Platten vom Smp. 74 bis 77°, ist in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Ligroin schwer löslich, siedet unter 15 mm Druck bei 135 bis 138°, zeigt die Dissociationsconstante $K = 0{,}00108$, bildet krystallisirte Salze, namentlich ein schönes Silbersalz (Weidel, M. 13, 612), und einen bei 210° siedenden Aethylester, giebt mit

salpetriger Säure Dimethylmalonsäure, und geht beim Destilliren in ein Anhydrid $C_7H_{10}O_2$ (das Dimethyl-Angelikalakton) über, dessen farblose Prismen in Wasser leicht löslich sind, das bei 24° schmilzt, und bei 167° unzersetzt siedet (ANSCHÜTZ und GILLET, A. 247, 108; BISCHOFF und WALDEN, B. 26, 1452). Durch Anlagerung von Blausäure und Verseifung des entstehenden Nitriles erhält man nach AUWERS (A. 292, 132) Trimethyl-Glutarsäure,

$$COOH.C{<}^{H}_{CH_3}.CH_2{<}^{CH_3}_{CH_3}.COOH.$$

α-β-Dimethyl-Lävulinsäure, $CH_3.CO.CH(CH_3).CH(CH)_3.COOH$, stellte ZELINSKY (B. 20, 2017) aus Dimethylsuccinsäure-Ester her; sie ist eine farblose, bei 240° siedende Flüssigkeit, und giebt beim Destilliren mit Schwefelphosphor v-Trimethyl-Thiophen $C_4H(CH_3)_2S$.

β-β-Dimethyl-Lävulinsäure, $CH_3.CO.C(CH_3)_2.CH_2.COOH$, erhielt TIEMANN (B. 30, 597) durch Oxydation von Campholen C_9H_{16} mit verdünntem Kaliumpermanganat, und BLAISE (C. r. 128, 183; Bl. III, 21, 715) durch Einwirkung von Natrium-Aethylat auf das Anhydrid, oder von Zinkmethyl auf das Esterchlorid der Dimethyl-Bernsteinsäure. Sie ist ein weisses Oel, siedet unter 18 mm Druck bei 152°, wird durch alkalische Bromlösung in Bromoform und asymmetrische Dimethyl-Bernsteinsäure übergeführt, liefert einen unter 20 und 22 mm Druck bei 107 und 109° siedenden Aethylester, und ein krystallisirtes, wenig in kaltem, leicht in heissem Alkohol lösliches Semicarbazon vom Smp. 190°, und verbindet sich mit Blausäure zum Nitrile der 3-3-Dimethyl-4-Methyl-Pentansäure, $C_8H_{14}O_5$ (BLANC, Bl. III, 25, 68).

β-δ-Dimethyl-Lävulinsäure, $CH_2(CH_3).CO.CH(CH_3).CH_2.COOH$, gewann PECHMANN (B. 33, 3327 und 3336) durch Verseifung des Esters der Dimethyl-Acetondicarbon-Essigsäure, oder durch Einwirkung von Alkali auf *β*-Methyl-*γ*-Aethyliden-Butyrolakton. Sie ist ein dickes, bei —16° noch flüssiges Oel, siedet unter 20 mm Druck bei 153°, löst sich wenig in Wasser, wird durch Kaliumpermanganat kaum angegriffen, und durch Salpetersäure zu Dimethyl-Bernsteinsäure oxydirt; das Baryumsalz ist ein weisser Firniss, das Hydrazon ein dickes Oel; das Semicarbazon $C_8H_{15}N_3O_3$ krystallisirt in weissen Prismen vom Smp. 152°, ist in heissem Wasser, Alkohol und Sodalösung löslich, in Aether, Benzol und Essigsäure unlöslich, und giebt beim Erhitzen ein homologes Pyridazinon.

δ-δ-Dimethyl-Lävulinsäure, $CH(CH_3)_2.CO.CH_2.CH_2.COOH$, erhielten FITTIG und WOLFF (A. 288, 176) durch anhaltendes Kochen des Dibromides der Isoheptonsäure mit Sodalösung, und TIEMANN und SEMMLER (B. 30, 429; 31, 2311) durch vorsichtige Oxydation von β-Tanacetogen-Dicarbonsäure und Tanacetophoron. Sie bildet lange farblose Nadeln vom Smp. 41 bis 43°, löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether, und Ligroin, und vereinigt sich mit Blausäure zum Nitrile der Isopropyl-Glutolaktonsäure $C_8H_{12}O_4$. Die Salze $(C_7H_{11}O_3)_2.Cu + 3H_2O$ und $(C_7H_{11}O_3)_2.Zn$ krystallisiren in Rosetten feiner Nadeln (CONRAD, B. 30, 864), $C_7H_{11}AgO_3$ schiesst aus heissem Wasser in schönen glänzenden Schuppen an, und das Oxim, $C_7H_{13}NO_3$, scheidet sich aus heissem Benzol in harten glänzenden Nadeln vom Smp. 89° ab.

α-Aethyl-Lävulinsäure, $CH_3.CO.CH_2.CH(C_2H_5).COOH$, entsteht beim Kochen von β-Aethyl-Acetsuccinsäure-Ester mit Säuren oder Alkalien, als farblose, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche, sich an der Luft bräunende Flüssigkeit, wird bei —15° noch nicht fest, siedet bei 250° und unter 45 mm Druck bei 170 bis 175°, giebt bei längerem Kochen ein Anhydrid $C_7H_{10}O_2$, das bei 217 bis 221° siedet und in Wasser bei 0° und 100° löslicher ist als bei den zwischenliegenden Temperaturen, zeigt die Dissociationsconstante $K = 0{,}002\,93$, bildet gummöse Salze und einen bei 225° siedenden Aethylester, und geht bei der Oxydation in Kohlensäure und Aethylbernsteinsäure, bei der Reduction in α-Aethyl-γ-Oxyvaleriansäure $CH_3.CHOH.CH_2.COOH$ und α-Aethyl-Valerolakton $C_7H_{12}O_2$ über (YOUNG, A. 216, 39; THORNE, S. 39, 340 und B. 14, 2238; BISCHOFF und WALDEN, B. 26, 1452; SPRANKLIN, C. 98, 24).

α-Aethyl-β-Methyl-Lävulinsäure, $CH_3.CO.CH(CH_3).CH(C_2H_5).COOH$, erwähnt THORNE (B. 18, 2263) und erhielt beim Destilliren ihr Anhydrid.

α-Isopropyl-Lävulinsäure entsteht in geringer Menge aus dem entsprechenden Bernsteinsäureester, sowie beim Kochen von Isooktenlakton mit Barytwasser (FITTIG und VOS, A. 283, 293; SPRANKLIN, C. 98, 25); sie bildet Nadeln vom Smp. 47°, löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether, und Ligroin, und liefert ein krystallisirtes Silber- und Calcium-, und ein amorphes Baryumsalz.

Isobutyl-Lävulinsäure stellten BENTLEY und PERKIN (S. 73, 59) aus dem Bernsteinsäure-Ester dar; sie ist ein, unter 30 mm Druck bei 190° siedendes Oel, giebt bei der Oxydation Isobutyl-

Bernsteinsäure, und mit Cyankalium α-Isobutyl-γ-Cyan-γ-Oxy-valeriansäure.

α-Phenyl-Lävulinsäure, $CH_3.CO.CH_2.CH(C_6H_5).COOH$, gewannen BAEYER und PERKIN (B. 17, 72) aus Phenyl-Acetbernsteinsäure-Ester, und STERN (A. 268, 86) aus Phenyl-Bromvaleriansäure; sie krystallisirt in Blättchen vom Smp. 126°, löst sich leicht in Alkohol, Aether, und Chloroform, giebt krystallisirte Salze, darunter ein in charakteristischen langen Nadeln anschiessendes Zinksalz, wird von Natriumamalgam zu Phenyl-Valerolakton reducirt, zerfällt, bei 38 mm Druck destillirt, in Wasser und Phenyl-Angelikalakton, liefert ein in feinen Nadeln vom Smp. 140° krystallisirendes Hydrazon $C_{17}H_{18}N_2O_2$, und geht beim Destilliren mit Schwefelphosphor in 1-3-Methylphenyl-Thiophen

```
       HC——C.C6H5
        ‖   ‖
   CH3.C    CH
        \  /
         S
```

über (WELTNER, B. 18, 790; ERDMANN, A. 254, 218; PAAL und PÜSCHEL, B. 20, 2557; GRÜNEWALD, B. 20, 2585).

α-Benzal-Lävulinsäure, $CH_3.CO.CH_2.C(=CH.C_6H_5).COOH$. Das oben erwähnte, aus α-Angelikalakton gewonnene, doppelt-ungesättigte Lakton

```
C6H5.CH = C.CH = C.CH3
          |      |
          O——————O
```

ist sehr veränderlich, und spaltet sich leicht zu dieser Säure auf; sie bildet weisse Nadeln vom Smp. 121°, giebt mit Jod und Alkali Benzal-Aepfelsäure, und mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure α-Benzal-Δ_2-Angelikalakton, dessen weisse Krystalle bei 63° schmelzen (THIELE, TISCHBEIN und LOSSOW, A. 319, 180).

β-Benzal-Lävulinsäure, $CH_3.CO.C=(CH.C_6H_5).CH_2.COOH$, entsteht durch Condensation von Lävulinsäure und Benzaldehyd in saurer Lösung, krystallisirt in weissen Prismen vom Smp. 125°, löst sich bei 18° in 200, bei 100° in 30 bis 40 Theilen Wasser, und mit prächtig rother Farbe in concentrirter Schwefelsäure, giebt beim Erhitzen ein Anhydrid, liefert krystallisirte Salze, und wird durch Säuren und Alkalien leicht zersetzt. Essigsäureanhydrid wirkt nicht ein, Hydroxylamin erzeugt das neutrale Benzlävoxim

$$C_6H_5.CH = C<\begin{matrix}C(CH_3) = N \\ CH_2 \text{———} CO\end{matrix}>O,$$

dessen Oxydation zur Benzal-Bernsteinsäure (Phenyl-Itakonsäure)

$$\begin{matrix}C_6H_5.CH = C\text{—}COOH \\ \quad\quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad\quad CH_2.COOH\end{matrix}$$

führt, Natriumamalgam reducirt zunächst zu β-Benzyl-Lävulinsäure (s. unten), und weiterhin, in concentrirter stark alkalischer Lösung, zu β-Benzyl-γ-Oxyvaleriansäure $CH_3.CHOH.CH(C_7H_7).CH_2.COOH$ und zu β-Benzyl-Valerolakton

$$\begin{matrix}C\text{——————}CO \\ | \quad\quad\quad\quad | \\ CH_3.CO.CH(C_7H_7).CH_2,\end{matrix}$$

und die trockene Destillation ergiebt 3-Aceto-1-Naphtol (ERDMANN, B. 18, 3441; 21, 635; 24, 3201; A. 254, 182; DOLLFUS, B. 25, 1927).

δ-**Benzal-Lävulinsäure**, $CH(=CH.C_6H_5).CO.CH_2.CH_2.COOH$, gewinnt man durch Condensation von Lävulinsäure und Benzaldehyd in alkalischer Lösung, die auch in der Kälte und bei stärkerer Verdünnung eintritt; sie krystallisirt in weissen Spiessen vom Smp. 120°, giebt mit Essigsäureanhydrid eine neutrale Verbindung, mit Hydroxylamin ein saures Oxim, das zu keiner zweibasischen Säure oxydirbar ist, bei der Reduction δ-Benzyl-Lävulinsäure (s. unten), und bei der trockenen Destillation kein Naphtolderivat, sondern einen Kohlenwasserstoff und Benzal-Angelikalakton. Ihr Dibromid krystallisirt in schönen weissen Prismen vom Smp. 153°, und hat die Formel $C_{12}H_{12}Br_2O_3$; eine δ-Chlorbenzal-Lävulinsäure $C_{12}H_{11}ClO_3$ entsteht durch Condensation von Lävulinsäure und m-Chlorbenzaldehyd in alkalischer Lösung, schmilzt bei 128°, und verhält sich der Muttersubstanz analog (ERLENMEYER, B. 23, 74; ERDMANN, A. 258, 129; B. 24, 3201).

β-δ-**Dibenzal-Lävulinsäure**, $CH=(CH.C_6H_5).CO.C=(CH.C_6H_5).CH_2.COOH$, ist das Product der Condensation von β-Benzal-Lävulinsäure mit Benzaldehyd in alkalischer Lösung (ERDMANN, a. a. O.).

Eine andere **Dibenzal-Lävulinsäure** entsteht bei der Einwirkung von Alkali und Benzaldehyd auf α-Angelikalakton, wohl unter intermediärer Bildung von Benzal-Angelikalakton und α-Benzal-Lävulinsäure; sie krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nadeln vom Smp. 178° (THIELE, A. 319, 180).

Die oben erwähnte β-Benzyl-Lävulinsäure, $CH_3.CO.CH(CH_2.C_6H_5).CH_2.COOH$, krystallisirt in weissen Nadeln vom Smp. 98°, destillirt unter 40 mm Druck bei 235°, zerfällt bei längerem Sieden in Wasser und β-Benzyl-Angelikalakton, und liefert krystallisirte Salze, sowie ein sehr beständiges Oxim $C_{12}H_{11}O_2N$, dessen Nadeln bei 94° schmelzen (ERDMANN, A. 254, 182).

Die δ-Benzyl-Lävulinsäure, $CH_2.(CH_2.C_6H_5).CO.CH_2.CH_2.COOH$, bildet Krystalle vom Smp. 88°, und ihr Oxim schmilzt erst bei 149° (ERDMANN, A. 258, 129).

α-Anisenyl-Lävulinsäure, $CH_3.CO.CH_2.C(=CH.C_6H_4.O.CH_3).COOH$, gewinnt man, analog wie α-Benzal-Lävulinsäure, durch Aufspaltung des betreffenden doppelt-ungesättigten Laktons, das gelbe Nadeln vom Smp. 99° bildet; sie selbst krystallisirt in weissen Prismen vom Smp. 119,5°, geht leicht wieder in ihr Lakton über, und liefert mit Jod und Alkali Anisenyl-Aepfelsäure (THIELE, a. a. O.).

β-Fural-Lävulinsäure entsteht durch Condensation von Lävulinsäure und Furol in saurer Lösung, und hat die Formel $CH_3.CO.C(=CH.C_4H_3O).CH_2.COOH$; sie krystallisirt in gelben Nadeln, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, bildet krystallisirte Salze und ein sehr beständiges Hydrazon, und geht bei der trockenen Destillation in m-Aceto-α-Oxycumaron über (KEHRER und KLEEBERG, B. 26, 345; ERDMANN, B. 24, 3201). Die Reduction mit Natriumamalgam ergiebt β-Furyl-Lävulinsäure, $CH_3.CO.CH(-CH_2.C_4H_3O).CH_2.COOH$, deren weisse Prismen bei 100° schmelzen (KEHRER und KLEEBERG, B. 26, 351).

δ-Fural-Lävulinsäure, $CH(=CH.C_4H_3O).CO.CH_2.CH_2.COOH$, ist das Product der Condensation von Lävulinsäure und Furol in alkalischer Lösung; sie bildet schöne Krystalle vom Smp. 116°, löst sich leicht in Aether, Benzol, und Chloroform, reducirt heisse FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung, färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure rothgelb und mit alkalischer Nitroprussidnatriumlösung tief weinroth, zeigt die Jodoform-Reaction, giebt beim Erwärmen δ-Fural-Angelikalakton

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\quad O\text{———}CO \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\quad\;\; | \\ (C_4H_3O.CH{=}).C.CH_2.CH_2, \end{array}$$

und mit Alkohol und Salzsäure den Diäthylester der Di-Lävulinsäure (Acetonyl-Acetondiessigsäure)

$$\begin{array}{l} CH_2.CO.CH_2.CH_2.COHO \\ | \\ CH_2.CO.CH_2.CH_2.COOH \end{array}$$

(LUDWIG und KEHRER, B. 24, 2776; ERDMANN, B. 24, 3201; KEHRER und HOFACKER, B. 28, 917, und A. 294, 165). Die Reduction mit Natriumamalgam führt zu δ-Furyl-Lävulinsäure, $(C_4H_3O \cdot CH_2—)CH_2.CO.CH_2.CH_2.COOH$, die in langen, leicht in Wasser löslichen Nadeln vom Smp. 98° krystallisirt (KEHRER und KLEEBERG, B. 26, 347).

β-δ-Fural-Lävulinsäure, $CH{=}(CH.C_4H_3O).CO.C({=}CH.C_4H_3O).CH_2.COOH$, beobachteten KEHRER und KLEEBERG (a. a. O.) als Nebenproduct der β-Säure; sie krystallisirt in gelben Nadeln vom Smp. 148°, ist in heissem Wasser wenig löslich, wirkt stark reducirend, und liefert gut krystallisirte Salze; durch Reduction mit Natriumamalgam entsteht β-δ-Furyl-Lävulinsäure, $C_{15}H_{16}O_5$.

Acetonyl-Lävulinsäure, $(CH_3.CO.CH_2).CH_2.CO.CH_2.CH_2.COOH$, und Phenacyl-Lävulinsäure, $(C_6H_5.CO.CH_2).CH_2.CO.CH_2.CH_2.COOH$, gewannen KEHRER und IGLER durch Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf Furalaceton bezw. Furacetophenon (B. 32, 1176).

Acetyl-Lävulinsäure. Unter diesem Namen wurde eine Substanz beschrieben, die aus Lävulinsäure bei dreistündigem Erhitzen mit Eisessig auf 100°, oder beim längeren Stehen mit Essigsäureanhydrid entsteht, ferner auch aus α-Angelikalakton und Eisessig beim Stehen (rascher beim Erwärmen auf 100°), endlich aus Silberacetat und Lävulinsäure-Chlorid oder aus Chloracetyl und lävulinsaurem Silber, nicht aber aus Chloracetyl und Lävulinsäure selbst, wobei sich vielmehr Chlor-Valerolakton bildet (BREDT, A. 236, 225 und 314). Der Körper krystallisirt in grossen monoklinen Prismen, die nach FOCK (Kryst. 17, 368) das Axenverhältniss $a:b:c = 1,6383:1:0,4621$ und den Axenwinkel 73° 24′ haben, schmilzt bei 78°, siedet unter 15 mm Druck bei 140°, unter 12 mm Druck bei 127,4°, lässt sich aus Wasser und Alkohol unzersetzt umkrystallisiren, ist nicht sauer, und zerfällt beim Kochen an der Luft in Essigsäure und die beiden Angelikalaktone. Hiernach liegt nicht eine wahre acetylirte Lävulinsäure vor, sondern ein acetylirtes Oxy-Valerolakton

$$\begin{array}{l} \quad O \text{————————} CO \\ \quad | \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ CH_3.C(O.C_2H_3O).CH_2.CH_2, \end{array}$$

und mit Hinweis auf gewisse, von ROSER (A. 240, 133) hervorgehobene Analogien, haben daraufhin BREDT (a. a. O.), sowie ANSCHÜTZ (A. 239, 161), BERTHELOT und ANDRÉ (C. r. 123, 341), und MEYER (M. 20, 346), auch die Lävulinsäure selbst nicht als Ketonsäure, sondern als γ-Oxy-Valerolakton

$$\begin{array}{l} \quad\;\, C \text{———————} CO \\ CH.\overset{|}{C}(OH).CH_2.\overset{|}{C}H_2 \end{array}$$

betrachten wollen, oder nahmen doch an, sie sei nur in alkalischer Lösung als Carbonsäure enthalten, in neutraler aber als Lakton, oder als Hydrat eines Laktones. Wie jedoch VOLHARD eingehend nachwies, liegt hierzu keine Berechtigung vor. Die Bildung des Acetyl-Oxyvalerolaktons erklärt sich, wenn man annimmt, dass zunächst aus Lävulinsäure die Verbindung $CH_3.C{=}(O.OC.CH_3)_2.CH_2.CH_2.COOH$ entsteht, die dann in Essigsäure und

$$\begin{array}{l} \quad\;\;\, O \text{——————————} CO \\ CH_3.\overset{|}{C}(O.OC.CH_3).CH_2.\overset{|}{C}H_2 \end{array}$$

zerfällt (MICHAEL, Am. 9, 364; AUTENRIETH, B. 20, 3187 und 3911); Phenylhydrazin giebt ferner aus der sogen. Acetyl-Lävulinsäure das Hydrazon der Phenylhydrazon-Lävulinsäure, $CH_3.C({=}N_2H.C_6H_5).CH_2.CH_2.CO(N_2H_2.C_6H_5)$, das auch aus der Lävulinsäure selbst gewonnen werden kann, sich bei der Oxydation aber ganz anders verhält als die entsprechenden Derivate wirklicher Oxylaktone (VOLHARD, A. 265, 106); auch der Lävulinsäure-Aethylester reagirt nicht nach Art der letzteren mit Phenylhydrazin (MICHAEL, J. pr. II, 44, 113); endlich sprechen, neben dem oben erwähnten Verhalten gegen Indicatoren, auch die Lösungs- und Neutralisationswärmen (TANATAR, A. 273, 31), das Brechungsvermögen (EYKMAN, R. 12, 285; BRÜHL, J. pr. II, 50, 140), sowie das magnetische Drehungsvermögen (PERKIN, N. 65, 284) für die Ketonsäurenatur der Lävulinsäure, wenn auch, aus solchen Erscheinungen an sich, bindende Schlüsse nur mit Vorsicht gezogen werden dürfen (OSTWALD, Z. Ph. 11, 123). — Von der irrthümlichen Ansicht ausgehend, dass die sogen. Acetyl-Lävulinsäure $CH_3.CO.CH.(C_2H_3O).CH_2.COOH$ sei, versuchte MAGNANINI (B. 21, 1523; G. 19, 275) eine Diacetyl-Lävulinsäure darzustellen, und glaubte beim zehnstündigen Erhitzen von einem Theile Lävulinsäure mit fünf Theilen Eisessig auf 200 bis 225° ihr Anhydrid, die sogen. Dehydro-Diacetyl-Lävulinsäure, $C_9H_{10}O_4$, auf-

gefunden zu haben; später wurde jedoch diese Verbindung als die Carbonsäure des α-α'-Dimethyl-β-Acetylfurans

$$
\begin{array}{c}
CH_3.CO.C{-}C.COOH \\
\quad \| \quad \| \\
CH_3.C \quad C.CH_3 \\
\diagdown \diagup \\
O
\end{array}
$$

erkannt (MAGNANINI, C. 92, 816; 93, 933).

5. Gährung.

Die d-Fruktose ist, mit wenigen Ausnahmen, der nämlichen Gährungen fähig wie der Traubenzucker, insbesondere wird sie durch sämmtliche von FISCHER und THIERFELDER (B. 27, 2031) geprüfte reine Hefenarten, mit Ausnahme des auch hier unwirksamen Saccharomyces membranaefaciens, ebenso rasch und vollkommen in alkoholische Gährung versetzt wie d-Glykose; das Nämliche gilt für Saccharomyces Vordermannii (WENT und PRINSEN-GEERLIGS, D. Z. 19, 1043), für den Sacch. opuntiae (ULPIANI und SARCOLI, Chz. 27, 361), für den sogen. Sacch. pastorianus arborescens (VAN LAER, Bl. B. 16, 177), für Torula colliculosa (HARTMANN, Chz. 27, R. 89), für den sogen. Sacch. apiculatus (CREMER, Biol. 29, 525), und mit einiger Einschränkung auch für die Sakehefe (KOZAI, Chz. 24, R. 194).

Mit gewöhnlicher Bier- und Weinhefe vergährt die d-Fruktose nach DUBRUNFAUT (C. r. 25, 307), sowie nach TOLLENS und STONE (Z. 38, 1156) langsamer und schwieriger als Traubenzucker, liefert aber die nämlichen Producte wie dieser, und auch die nämlichen Mengen; unter sonst gleichen Umständen sah z. B. HIEPE das Maximum der Gährung bei Glykose am zweiten Tage eintreten, bei Fruktose aber erst am vierten (C. 95 b, 935), BOURQUELOT hingegen behauptet umgekehrt, dass die Fruktose stets rascher als Traubenzucker vergähre, sowohl für sich als auch in Gemischen (C. r. 100, 1466). JODLBAUER fand, dass schon für ein Gemenge gleicher Theile Fruktose und d-Glykose die Gährdauer doppelt so lange sei, als die für letztere allein nöthige (Z. 38, 308). Nach O'SULLIVAN endlich soll in solchen Mischungen anfangs der Traubenzucker rascher als die Fruktose vergähren, später aber das Verhältniss sich umkehren (C. 93, 540). Die Widersprüche dieser Angaben, auf die noch weiter unten, bei Besprechung des Invertzuckers, zurückzukommen sein wird, sind

um so schwieriger aufzuklären, als zumeist keine reinen Hefengattungen angewandt wurden, die einzelnen Saccharomyceten sich aber möglicherweise den Gemengen mehrerer Zuckerarten gegenüber sehr verschieden verhalten können.

BUCHNER und RAPP fanden, dass Hefen-Zymase, aber auch Hefe selbst, Glykose und Fruktose einzeln gleich rasch vergähren, während in Gemengen beider Zucker Differenzen hervortreten können, die sich u. a. auch bei der Zufügung gewisser Zusätze zeigen, z. B. bei jener von Kalium-Metaarsenit (B. 31, 1084, 1090, 1901; 32, 2086 und 2091); Rüben-Zymase scheint nach STOKLASA (C. 1903, 846) Fruktose langsamer zu vergähren wie Glykose. Nach PRIOR und SCHULZE (Z. ang. 1901, 210) ist aber zu berücksichtigen, dass man, so weit Hefe in Betracht kommt, Vergleiche nur anstellen darf, indem man von einer bestimmten Anzahl Zellen ausgeht, und die Arbeitsleistung auf je eine Zelle, oder auf eine Million Zellen berechnet; verfährt man so, dann ergeben sich die von einer bestimmten Zellenzahl vergohrenen absoluten Mengen des Traubenzuckers stets erheblich grösser als die der Fruktose, wie dies auch das grössere Diffusionsvermögen der Glykose erwarten lässt. Da dieses vom osmotischen Drucke beeinflusst wird, so werden nämlich, sobald mehrere Kohlenhydrate gegenwärtig sind, im Allgemeinen in der Zeiteinheit grössere Mengen von jenem in die Hefenzellen eintreten, dessen Antheil am osmotischen Drucke grösser ist (vorausgesetzt, dass die Höhe seines eigenen osmotischen Druckes hinreicht, um das etwa vorhandene geringere Diffusionsvermögen auszugleichen), und es werden sich hierbei, auch wenn die Durchlässigkeit der Membranen verschiedener Hefenarten eine wechselnde ist, im Ganzen doch analoge Gesetzmässigkeiten geltend machen.

Von einigen Mycoderma- und Mucorarten, von dem Schimmelpilze Eurotiopsis Gayoni, von Amylomyces α, β, γ, und μ, von dem die Edelfäule der Trauben verursachenden Schimmelpilze Sclerotia Fuckeliana (dessen Conidien-Fructification als Botrytis cinerea bekannt ist), sowie von Monilia albicans (dem sogenannten Soorpilze) und Monilia javanica ist nachgewiesen, dass sie Fruktose ebenso vollständig wie d-Glykose vergähren (LINOSSIER und ROUX, C. r. 110, 868; WENT und PRINSEN-GEERLIGS, a. a. O.; MÜLLER-THURGAU, L. Z. 17, 83; KÖNIG und KARSCH, F. 34, 1; LABORDE, C. 97, 506; SITNIKOFF und ROMMEL, Bl. Ass. 18, 1049; HENNEBERG, Chz. 27, R. 57).

In Milchsäure-Gährung wird die Fruktose ebenso leicht versetzt wie die Glykose; von den durch HENNEBERG (Ö. 30, 1065) beschriebenen Erregern sind alle wirksam, ausser jenen der letzten Gruppe.

Buttersäure-Gährung leiten nach SCHATTENFROH und GRASSBERGER (C. 99b, 1060) nur die Mikroben ihrer Gruppe β ein, und nach WINOGRADSKY (C. 1902b, 709) auch Clostridium pastorianum.

Schleimige Gährung erfolgt leicht durch alle Erreger, doch giebt es unter diesen einige, u. a. eine Abart des Bacillus viscosus, die nur Fruktose vergähren, also z. B. Rohrzucker nicht angreifen, oder nur bei gleichzeitiger Gegenwart ihn invertirender Hefen (DELAFOND, Bl. Ass. 16, 368).

Auf die specifische Mannit-Gährung ist schon weiter oben hingewiesen worden. — Neuerdings beobachteten MAZÉ und PERRIER (Chz. 27, R. 270) in umgeschlagenen Weinen einen dem GAYON-schen sehr ähnlichen Bacillus, der angeblich dreierlei Enzyme ausscheidet, ein Alkohol-, ein Milchsäure-, und ein Essigsäure-bildendes; letzteres soll in ganz specifischer Weise wirken, nämlich das Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegen, und durch Ersteren noch unveränderte Fruktose in Mannit, durch Letzteren den im Laufe der Gährung entstandenen Alkohol in Essigsäure überführen.

Die Spaltpilz-Gährungen sonstiger Art verlaufen bei Fruktose ganz analog wie bei Glykose; besonders nachgewiesen ist dies u. a. für Bacillus orthobutylicus (GRIMBERT, Chz. 17, R. 169), für Leuconostoc mesenterioides (LIESENBERG und ZOPF, D. Z. 17, 1644), für die von BEYERINCK beschriebenen Leuchtbacterien (C. 89, 81; 91, 225), für Bac. coli und Bac. typhosus (PROSKAUER, C. 97, 329), für die Bacterien aus Fäces und aus Presshefe von BENDIX (Z. ang. 1900, 302), für eine Anzahl Oxalsäure-liefernder Bacterien (BANNING und ZOPF, Chz. 26, R. 142), und für Bact. oxydans und industrium (HENNEBERG, C. 98, 747). Hingegen wachsen Bact. aceti, Bact. xylinum, Bact. Pasteurianum, und Bact. Kützingianum zwar in Fruktoselösungen, vermögen sie aber nicht zu vergähren (BROWN, S. 49, 172 und 432; 50, 643; 51, 638. SEIFERT, Chz. 21, R. 225); die als Gährungsproduct angesehene Cellulose dürfte von den Membranen der Gährungserreger herrühren.

6. Die Verbindungen der Fruktose.

a) Verbindungen mit Säuren, Alkoholen, u. s. f.; Ester.

Fruktose-Tetrasulfosäure, $C_6H_8(HSO_4)_4O_2$, entsteht beim Lösen von Inulin in Chlorsulfonsäure, ist aber unbeständig, und zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in Schwefelsäure und Fruktose (Claësson, J. ph. II, 20, 27). — Eine andere, jedoch nicht näher untersuchte Sulfosäure will Naquet durch Einwirkung eines Gemisches von Schwefel- und Salpetersäure auf Fruktose erhalten haben (Z. ang. 1892, 529); bei der Oxydation, der sie leichter unterliegen soll als die Fruktose selbst, liefert sie angeblich eine sehr grosse Menge Weinsäure. Die Richtigkeit dieser Behauptungen ist bisher nicht genügend erwiesen.

Fruktose-Pentanitrat. Nach dem Verfahren von Will und Lenze (B. 31, 68) scheint primär diese, jedenfalls sehr zersetzliche, und nicht rein isolirte Verbindung zu entstehen; nachweisbar sind bei 15°, aber auch noch bei 0°, nur die beiden Lävulosan-Trinitrate (s. oben).

Fruktose-Borsäure-Verbindungen von nicht genauer bekannter Zusammensetzung bilden sich beim Versetzen einer Lösung von Borsäure oder Biboraten (allein oder mit Natriumcarbonat gemischt) mit Fruktose, wobei sofort stark saure Reaction eintritt, und complexe Säuren entstehen, die aber beim weiteren Verdünnen wieder zerfallen (Klein, C. r. 99, 144; Lambert, C. r. 108, 1016; Donath, Chz. 17, 1826; Jehn, A. ph. 25, 250 und 26, 495). Aus einem erwärmten Gemische von Fruktose und Borax zieht Aether eine ähnliche Säure aus, die amorph ist, die Flamme schön grün färbt, und durch Wasser in Borsäure und Fruktose zerlegt wird (Dunstan, B. 16, 2504).

Fruktose-Pentacetat, $C_6H_7(C_2H_3O)_5O_6$, wurde, nachdem Winter (Z. 37, 796; A. 244, 295) seine Darstellung vergeblich versucht hatte, von Erwig und Koenigs (B. 23, 673) durch vorsichtiges Acetyliren der Fruktose erhalten. Es ist ein farbloses, zähes, hygroskopisches Harz, löst sich leicht in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und Benzol, schwer in Schwefelkohlenstoff, und wird beim Kochen mit Wasser theilweise, bei dreistündigem Erhitzen mit 2 Vol. $^1/_{20}$-Normal-Schwefelsäure vollständig verseift; in Chloroform-Lösung wirkt es schwach rechtsdrehend. Das Pentacetat reagirt nicht als Keton, und hat

daher wohl die, den Acetaten der Aldosen entsprechende Constitution

$$CH_2O(C_2H_3O).\overline{CH.CHO(C_2H_3O).CHO(C_2H_3O).C}(O.C_2H_3O).CH_2O(C_2H_3O)$$ (Brückensauerstoff O zwischen CH und C),

die sich nach WOHL (B. 23, 2098) von der Form

$$CH_2OH.\overline{CH.CHOH.CHOH.C}(OH).CH_2OH$$ (Brückensauerstoff O zwischen CH und C)

der Fruktose ableitet, die man auch als im Molecül des Rohrzuckers anwesend anzunehmen pflegt (s. unten).

Acetochlor-Fruktose erwähnen KOLLI und VACHOVIÉ (C. 80, 613); sie soll der Acetochlorglykose vollkommen analog sein.

Fruktose-Benzoate. Eine Tribenzoyl-Verbindung beobachtete KUENY (H. 14, 330), eine in Alkohol lösliche Tetrabenzoyl-Verbindung $C_6H_8(C_7H_5O)_4O_6$ vom Smp. 108°, sowie eine isomere Form vom Smp. 85° SKRAUP (M. 10, 389), und ein amorphes Pentabenzoat vom Smp. 79° PANORMOFF (C. 91b, 853); nähere Untersuchungen fehlen.

Fruktose-Glyoxylsäure, $C_{10}H_{16}O_{12}$, erhielt BÖTTINGER in Gestalt eines blassgelben Syrupes (A. ph. 233, 287).

Methyl-Fruktosid. Lässt man eine erkaltete Lösung von einem Theile krystallisirter d-Fruktose in neun Theilen warmem trockenem Methylalkohol mit so viel methylalkoholischer Salzsäure, dass das Gemisch 0,5 Proc. Salzsäure enthält, 48 Stunden bei 35° stehen, neutralisirt mit Silbercarbonat, behandelt mit Thierkohle, und concentrirt auf dem Wasserbade, so erhält man Methyl-Fruktosid als hellgelben süssen Syrup, der jedoch noch einen Rest der unveränderten Fruktose (etwa 8 Proc.) enthält. Er ist in Alkohol und Aceton leicht, in heissem Essigester kaum löslich, wird durch Säuren leicht hydrolysirt, und auch leicht durch Hefeninfusion, nicht aber durch Invertin, zerlegt (FISCHER, B. 27, 3479 und 28, 1160; N. Z. 31, 67 und 34, 181; Z. 45, 531). Ein Tetramethyl-Derivat des Methyl-Fruktosides, dessen Hydrolyse Tetramethyl-Fruktose giebt, erhielten PURDIE und IRVINE in gleicher Weise wie die analoge Glykoseverbindung, als weissen Syrup vom Sdp. 132 bis 136° (Pr. S. 19, 192).

Aethyl-Fruktosid erwähnt FISCHER (a. a. O.) als syrupöse Masse, die nicht weiter untersucht wurde.

Die Chlorcalcium-Doppelverbindung einer äthylirten Fruktose

scheint beim Einwirken von Salzsäuregas auf eine Suspension von Calcium-Fruktosat in absolutem Alkohol zu entstehen (HERZFELD und WINTER, Z. 36, 108). Auch sei an dieser Stelle nochmals auf das von HERZFELD und WINTER beschriebene, und von Letzterem später als Fruktoseäthylat $C_6H_{11}O_5 . O . C_2H_5$ betrachtete Product verwiesen.

Tetramethyl-Fruktose gewannen, wie oben erwähnt, PURDIE und IRVINE aus dem Tetramethylate des Methyl-Fruktosides, jedoch nur in Form eines Syrupes vom Sdp. 132 bis 136°.

Fruktose-Mercaptale existiren nach FISCHER (B. 27, 674) und nach LAWRENCE (B. 29, 548) nicht.

Fruktose-Formaldehyd und Fruktose-Benzaldehyd erwähnen LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN (Amst. Akad. 1900, 373); beide scheinen rechtsdrehend zu sein (POTTEVIN, Z. Ph. 32, 404).

Mono-Methylen-Fruktose vermochte TOLLENS nicht darzustellen (B. 32, 2585).

Fruktose-Monoformal oder Monoformal-Methylen-Fruktosid gewannen LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN (R. 22, 159) nach ihrer, schon wiederholt erwähnten Methode, jedoch unter Anwendung von bloss 50procentiger Schwefelsäure. Es krystallisirt in weissen Nadeln vom Smp. 92°, ist unzersetzt sublimirbar, und zeigt für $c = 2$ (in Wasser) $\alpha_D = -34{,}9^0$; jedenfalls enthält es noch eine Hydroxylgruppe, da beim Acetyliren ein Monacetat entsteht, ein in Wasser unlösliches, in Chloroform lösliches Oel, das für $c = 2$ $\alpha_D = -46^0$ zeigt.

Fruktose-Chloral und -Bromal stellte HANRIOT dar (C. r. 122, 1127); das erstere, $C_8H_{15}Cl_3O_6$, krystallisirt in langen Nadeln vom Smp. 228°, löst sich ziemlich leicht in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser und Alkohol, kaum in Aether, und bildet ein amorphes Benzoat.

α-Fruktose-di-Aceton. Schüttelt man einen Theil fein gepulverte Fruktose mit 15 Theilen Aceton (0,2 Proc. Salzsäure enthaltend) drei bis sechs Stunden bei Zimmertemperatur, dampft das nach mehrstündigem Stehen mit Silbercarbonat und Thierkohle behandelte Filtrat auf dem Wasserbade ein, laugt den Syrup gründlich mit zehn Theilen trockenem Aether aus, setzt dem auf sein halbes Volumen eingedickten Filtrate allmählich steigende Mengen Ligroin zu, giesst von dem zuerst ausfallenden Syrupe ab, und lässt stehen, so erhält man α-Fruktose-di-Aceton, dessen Krystalle man auf gleiche Weise völlig reinigen kann. Es

hat die Formel und Moleculargrösse $C_{12}H_{20}O_6$, krystallisirt aus fünf Theilen warmem Wasser (unter beträchtlichem Verluste) in feinen weissen glänzenden Nadeln oder in Sternen derberer Säulen vom Smp. 118 bis 119°, ist leicht flüchtig und sublimirt schon im Wasserbade in haarfeinen Nadeln, schmeckt bitter, wird aus der wässerigen Lösung durch Natronlauge ausgefällt, zeigt für $c = 7,3$ die Drehung $\alpha_D^{20} = -161,4°$, wirkt nicht reducirend, und verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Durch die zehnfache Menge 0,1 procentiger Salzsäure wird es leicht und völlig zerlegt; Emulsin und Hefeninfusion wirken nicht ein (FISCHER, B. 28, 1160; Z. 45, 531; N. Z. 34, 181). — An Stelle dieser Verbindung wurde einmal zufälliger Weise eine isomere, β-Fruktose-di-Aceton, gewonnen; sie bildet lange prismatische Krystalle vom Smp. 97°, zeigt $\alpha_D^{20} = -33,7°$, und wirkt nicht reducirend.

Fruktose-Resorcin entsteht ähnlich wie die analoge Arabinose- und Glykose-Verbindung, ist eine anfangs rosa bis rosarothe Masse, die aber schon nach einigen Stunden bei gewöhnlicher Temperatur dunkelroth und in Wasser unlöslich wird, und giebt beim Erwärmen mit FEHLING'scher Lösung eine intensiv rothviolette Färbung (FISCHER und JENNINGS, B. 27, 1359).

Fruktose-Phloroglucin bildet sich nach COUNCLER (B. 28, 26; Chz. 20, 585) gemäss der Gleichung

$$3\,C_6H_{12}O_6 + 3\,C_6H_6O_3 = C_{36}H_{34}O_{17} + 10\,H_2O,$$

wenn man 6 Theile Fruktose und 5,4 Theile Phloroglucin in 15 Theilen Salzsäure vom specifischen Gewichte 1,124 löst, und Salzsäuregas einleitet. Unrein ist es eine dunkelgrüne Gallerte, gereinigt ein amorphes, blaugraues, leicht in Alkohol, schwerer in Wasser lösliches Pulver, das sich bei 228° dunkel färbt und sich bei 250° zersetzt. In alkoholischer Lösung mit Brom- oder Chlor-Wasser behandelt, liefert es die unlöslichen Verbindungen $C_{36}H_{23}Br_{11}O_{17}$ und $C_{36}H_{21}Cl_{13}O_{17}$, amorphe, hartnäckig Wasser zurückhaltende, sehr unbeständige Massen von rothbrauner bezw. orangegelber Farbe.

Verbleibt im ursprünglichen Producte ein geringer Chlorgehalt, so spaltet es beim Stehen Wasser ab, und bildet ein Anhydrid $C_{72}H_{66}O_{33}$ (?); Oxymethyl-Furol-Derivate entstehen hierbei nicht.

Fruktose-Cyanhydrin. Das Fruktose-Cyanhydrin stellt man nach KILIANI und DÜLL (B. 23, 449) am besten dar, indem man 10 bis 20 g möglichst reinen 70- bis 75 procentigen Fruktose-

syrup mit der äquivalenten Menge 50procentiger Blausäure, einem Tropfen verdünntem Ammoniak, und, falls thunlich, mit einem Körnchen bereits fertigen Cyanhydrines in eine Flasche bringt, diese luftdicht verschlossen in kaltes Wasser setzt, die nach etwa einer Stunde völlig erstarrte Masse mit Alkohol von 92 Proc. übergiesst und verrührt, und sie, nach sofortigem Absaugen, über Schwefelsäure im Vacuum stehen lässt. Das reine Cyanhydrin, $C_7H_{13}O_6N$, krystallisirt in charakteristischen, schneeweissen, seidenglänzenden, monoklinen Tafeln und Nadeln, die bei 110° erweichen, bei 115 bis 117° unter Zersetzung schmelzen, in trockenem Zustande völlig luftbeständig sind, und sich sehr leicht in Wasser, gar nicht in absolutem Alkohol und Aether lösen; es ist schwach rechtsdrehend, stark reducirend, wird von nascirendem Wasserstoffe nicht verändert, und liefert mit Silberoxyd Cyansilber, beim längeren Stehen mit Wasser und beim Kochen mit Alkalien Fruktose und Blausäure, und beim Kochen mit Wasser, sowie bei der Einwirkung von Salzsäure Fruktosecarbonsäure, deren Lakton, und deren Ammoniumsalz (Kiliani, B. 18, 3066; 19, 221, 772 und 1914).

Zur Darstellung der Fruktosecarbonsäure übergiesst man nach Kiliani und Düll (B. 23, 449) 10 g reines Cyanhydrin mit 20 g bei gewöhnlicher Temperatur gesättigter Salzsäure, concentrirt die nach zweistündigem Stehen mit einem Volumen Wasser verdünnte Flüssigkeit auf dem Wasserbade zum dünnen Syrup, verdünnt und concentrirt wiederholt, bis alle Salzsäure ausgetrieben ist, versetzt mit überschüssigem Barythydrat, sättigt die eingedickte, vom Ammoniak völlig befreite Lösung mit Kohlensäure, entfärbt mit Knochenkohle, fällt den restlichen Baryt mit Schwefelsäure und die restliche Salzsäure mit Silberoxyd genau aus, und lässt das zum Syrup eingedickte Filtrat (dem man wo möglich etwas bereits fertiges Lakton zusetzt) unter Umrühren erkalten; die nach einigen Stunden erstarrte Masse wird mit starkem Alkohol angerührt, abgesaugt, und gewaschen. Hat man das Cyanhydrin mit rauchender Salzsäure zersetzt, so kann man auch sogleich eine kleine Menge des Syrupes über Schwefelsäure unter Umrühren eintrocknen lassen, und mit dem, nach ein bis zwei Tagen ausgeschiedenen Krystallbrei, die Hauptmasse binnen drei bis vier Wochen zur Krystallisation bringen. Das so erhaltene Lakton der Fruktosecarbonsäure, $C_7H_{12}O_7$, bildet flache Tafeln oder Prismen, die bei 126° erweichen und bei 130° schmelzen, ist stark rechtsdrehend, löst sich leicht in Wasser,

schwer in starkem Alkohol, und liefert beim Kochen mit Wasser das Ammoniumsalz der Fruktosecarbonsäure (KILIANI und DÜLL, B. 23, 449). Bei der Reduction mit Natriumamalgam erhält man Frukto-Heptose, einen Zucker mit verzweigter, nicht normaler Kohlenstoffkette (FISCHER, B. 23, 937), und bei der Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor α-Methyl-Caprolakton $C_7H_{12}O_2$, d. i. das Lakton der Methyl-n-Butylessigsäure

$$CH_3.(CH_2)_3.C\lt^{H}_{CH_3}.COOH,$$

woraus folgt, dass die Fruktosecarbonsäure selbst eine α-Methoxyl-Pentoxycapronsäure ist, und die Constitution

$$CH_2OH.(CHOH)_3.C\lt^{OH}_{O.CH_3}.COOH$$

hat; demgemäss entsteht nach DÜLL (B. 24, 348), bei der allmählichen Oxydation mit zwei Theilen verdünnter Salpetersäure (1:2) im Wasserbade bei 40°, keine Säure der Zuckersäuregruppe, sondern die dreibasische normale Tetraoxy-Butantricarbonsäure

$$COOH.(CHOH)_3.C\lt^{OH}_{COOH}.COOH,$$

sowie deren Lakton.

Die freie Fruktosecarbonsäure, wie man sie durch Einwirkung von Salzsäure auf das Fruktosecyanhydrin, oder durch Zerlegen ihres Calciumsalzes mit Oxalsäure erhält, krystallisirt nicht, geht leicht in das Lakton über, und ist unbeständig, wird aber in reinem Zustande von Alkalien nicht angegriffen. Ihr Ammoniumsalz, $C_7H_{13}O_8.NH_4$, das man aus dem Cyanhydrine durch Kochen mit Wasser oder Salzsäure, sowie aus dem Laktone mittelst wässerigen Ammoniaks erhält, krystallisirt, beim Stehen der mit Alkohol versetzten Lösung über Schwefelsäure, in schönen monoklinen, bei 100° völlig beständigen Prismen aus (DÜLL, B. 24, 348); ein basisches Calciumsalz scheidet sich als weisse Gallerte ab, und geht, wenn man mit Oxalsäure neutralisirt und im Vacuum eindickt, in das neutrale Salz $(C_7H_{13}O_8)_2.Ca$ über, das gelblich, amorph, und in Wasser leicht löslich ist, und bei der Zerlegung mit Oxalsäure ein nicht krystallisirendes Gemenge von freier Säure und Lakton liefert; die Salze mit Magnesium, Cadmium, Blei, und Zink, sind weisse, wasserlösliche, gummöse Massen; das Hydrazid krystallisirt auch aus der stark concentrirten Lösung nur langsam, ist in heissem Alkohol löslich, schmilzt bei 162°, zersetzt sich bei 188°, färbt sich mit Eisen-

chlorid schon in wässeriger Lösung, und ist zur Abscheidung und Reindarstellung der Säure nicht geeignet.

Das Nitril der Anilido-Fruktosecarbonsäure,

$$CH_2OH.(CHOH)_3.C(NH.C_6H_5)(CN).CH_2OH,$$

entsteht durch Anlagerung von Blausäure an das Anilid der Fruktose (s. unten); das Phenylhydrazid der Säure schmilzt bei 131° (STRAUSS, B. 27, 1287).

b) Verbindungen mit Basen; Doppelsalze.

Fruktosimin, $C_6H_{13}NO_5$, bildet sich nach FRANCHIMONT und LOBRY DE BRUYN (C. 94, 376), sowie nach LOBRY DE BRUYN und VAN LEENT (R. 14, 134; B. 28, 3082), ebenso wie Glykosimin beim Stehen einer Lösung von Fruktose in methyl- oder auch in äthyl-alkoholischem Ammoniak, konnte aber nicht, oder doch nicht mit Sicherheit, krystallisirt erhalten werden. Als Nebenproduct scheidet sich eine zunächst amorphe Verbindung aus, anscheinend unter innerer Condensation und Bildung eines stickstoffhaltigen Kernes, worauf die grosse Beständigkeit gegen kochende Schwefelsäure oder die KJELDAHL'sche Mischung schliessen lässt (s. unten).

Ein Fruktosimin-Derivat noch unerforschter Constitution entsteht gemäss der Gleichung

$$C_6H_{12}O_6 + NH_3 = 2H_2O + H_2 + C_6H_9NO_4$$

bei andauernder Einwirkung ammoniakalischen Methylalkohols auf Fruktose, und ist auch, wie oben erwähnt, das Hauptproduct der Zersetzung des d-Glykosamins beim Stehen in wässeriger Lösung (LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN, R. 18, 72; Z. 49, 730). Lässt man eine Lösung von 100 bis 150 g krystallisirter Fruktose in 500 ccm mit Ammoniak gesättigtem Methylalkohol offen stehen, so dass die Luft frei zutreten und das Ammoniak entweichen kann, so fällt das Drehungsvermögen binnen etwa 20 Tagen allmählich bis auf Null, und nach einigen Monaten haben sich etwa 20 Proc. amorpher glänzender Kügelchen und krystallisirter Blättchen ausgeschieden, während ein dicker, optisch-inactiver Syrup zurückbleibt, der anscheinend Glutose enthält (s. diese). Aus Wasser krystallisirt die Substanz in feinen schmalen Blättchen, die unscharf und unter Schwärzung bei 210 bis 220° schmelzen, sich leicht in heissem Wasser lösen, und schwierig in kaltem (bei 15° in 120 Theilen); sie zeigt für *c*

= 0,4 und 1,0 etwa $\alpha_D = -75^0$ und -80^0, reagirt nicht basisch, enthält keine Amidgruppe und entwickelt daher mit salpetriger Säure keinen Stickstoff, wird durch Natriumamalgam reducirt, verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin, und reducirt kochende FEHLING'sche Lösung; sie ist viel stabiler als die eigentlichen Osamine, spaltet beim sechsstündigen Kochen mit 280 Theilen $^1/_{10}$-n-Schwefelsäure kein Ammoniak ab, und liefert ein Tetracetat, das weisse [Krystalle vom Smp. 174° bildet, $\alpha_D = -6,7^0$ zeigt (für $c = 2,4$ in Chloroform), und beim Kochen mit $^1/_{10}$-n-Schwefelsäure die Muttersubstanz regenerirt.

Ein Fruktosamin ist das Isoglykosamin, $C_6H_{11}(NH_2)O_5$, das FISCHER (B. 19, 1920) aus dem Osazone des Traubenzuckers durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig gewann. Zur Darstellung dieser Verbindung suspendirt man einen Theil Glykosazon in einem Gemische von sechs Theilen absoluten Alkohols mit zwei Theilen Wasser, reducirt bei 40 bis 50° durch allmähliches Eintragen von 2,5 Theilen Zinkstaub und einem Theile Eisessig unter stetem Schütteln, fällt aus dem Filtrate das Zink durch Schwefelwasserstoff, verdunstet die abermals filtrirte Lösung im Vacuum bei 40 bis 45°, löst den Syrup in Alkohol, fällt durch Zusatz von viel Aether das Acetat, wäscht dessen Krystalle mit absolutem Alkohol, verwandelt sie durch Lösen in Wasser und Versetzen mit Oxalsäure und Alkohol in das Oxalat, und zersetzt endlich dieses durch Kalk (FISCHER, B. 19, 1920). Das freie Isoglykosamin ist ein Syrup, der sich leicht in Alkohol, nicht in Aether löst, und stark reducirend wirkt. Das Chlorhydrat und Sulfat bilden Syrupe, die sich leicht in Wasser, Alkohol und concentrirter Salzsäure lösen, das Pikrat krystallisirt in feinen gelben Warzen, das Chloroplatinat in gelben, hygroskopischen Flocken, das Acetat $C_6H_{11}NO_5 . C_2H_4O_2$ in feinen Nadeln, die sich bei über 135° unter Gasentwickelung zersetzen und in Wasser leicht, in absolutem Alkohol wenig, in Aether gar nicht löslich sind, das Oxalat $C_6H_{13}NO_5 . C_2H_2O_4$ in Gruppen farbloser feiner Nadeln, die bei 140 bis 145° unter Gasentwickelung schmelzen, und sich sehr leicht in Wasser lösen, aber fast gar nicht in absolutem Alkohol; aus wässeriger Lösung fällt nach SCHULZ und DITTHORN (H. 32, 428) Alkohol das Acetat nur schwierig, das Oxalat leicht. Eine Phenylisocyanat-Verbindung bildet sich nach STEUDEL in gleicher Weise wie aus Glykosamin (H. 33, 223). Sämmtliche Salze sind linksdrehend, und spalten mit Alkalien erwärmt leicht Ammoniak ab. Durch salpetrige Säure wird das

Isoglykosamin nicht in Glykose zurückverwandelt, sondern in d-Fruktose übergeführt, so dass ihm offenbar die Constitution

$$CH_2OH.(CHOH)_3.CO.CH_2(NH_2)$$

zukommt; auch das saure Oxalat geht, in zehn Theilen Eiswasser gelöst, und mit Natriumnitrit behandelt, binnen wenigen Stunden glatt in Fruktose über (FISCHER und TAFEL, B. 20, 2569).

Bei der Reduction mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung verhält sich das Isoglykosamin, seiner Keton-Natur entsprechend, ähnlich wie d-Fruktose selbst, es liefert nämlich d-Glykamin und zugleich eine neue, diesem völlig analoge Verbindung, d-Mannamin (MAQUENNE, Chz. 27, 1110).

Fruktose-Anilid, $C_{12}H_{17}NO_5$. Diese Verbindung wird nach SOROKIN (B. 19, 513; J. pr. II, 37, 291) ebenso wie jene des Traubenzuckers dargestellt, und krystallisirt langsam in rechteckigen Tafeln oder kleinen Nadeln vom Smp. 147°, die sich wenig in kaltem Alkohol, leicht in heissem, und gar nicht in Aether lösen; sie ist linksdrehend, und zwar beträgt die Rotation einer Lösung in Alkohol von 90 Proc. für $p = 2{,}0159$ $\alpha_D = -185{,}5^0$, für $p = 1{,}0437.$ $\alpha_D = -194{,}3^0$, für $p = 0{,}7119$ $\alpha_D = -215{,}7^0$, und die Rotation einer Lösung in absolutem Methylalkohol für $p = 1{,}4362$ $\alpha_D = -181{,}1^0$. Das Anilid reagirt neutral, wirkt etwas reducirend, ergiebt mit Brom Tribromanilin, mit Salpetersäure Oxalsäure, und mit Alkalien Milchsäure und tiefere Zersetzungsproducte; nach STRAUSS (B. 27, 1287) hat es die Constitution $CH_2OH.(CHOH)_3.C = N.C_6H_5.CH_2OH$, und liefert demgemäss mit Blausäure das Nitril der Anilido-Fruktosecarbonsäure (s. oben).

Fruktose-o-Toluid. Eine kleine Menge dieser krystallisirten Verbindung beobachtete SOROKIN (a. a. O.) beim Vermischen der alkoholischen Lösungen.

Fruktose-Ketazin,

$$\begin{array}{l} N{=}C\begin{cases} CH_2OH \\ (CHOH)_3.CH_2OH \end{cases} \\ | \\ N{=}C\begin{cases} (CHOH)_3.CH_2OH, \\ CH_2OH \end{cases} \end{array}$$

erhielt DAVIDIS, ebenso wie die Aldazine der Arabinose und Glykose, durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf trockene absolut methylalkoholische Fruktoselösung; es ist ein gelbliches, wenig hygroskopisches, mikrokrystallinisches Pulver, und gleicht den genannten Aldazinen (B. 29, 2308).

Fruktose-Oxim, $C_6H_{13}O_6N$. Dieses von RISCHBIETH (B. 20, 2673) vergeblich gesuchte Oxim erhält man nach WOHL (B. 24, 995), indem man in concentrirter, stark alkoholischer Hydroxylaminlösung die entsprechende Menge krystallisirter Fruktose löst, einen kleinen Theil dieses Gemisches über Schwefelsäure stellt, und öfters mit einem Glasstabe reibt, und die binnen ein bis zwei Tagen entstehenden Krystalle in die Hauptmasse einträgt. Es bildet weisse Krystalle vom Smp. 118°, ist ziemlich stark linksdrehend, reducirt ammoniakalische Silberlösung erst beim Erwärmen, und zwar unter Spiegelbildung, wird beim Erhitzen mit starkem Alkali zersetzt, und gleicht im Uebrigen völlig dem ihm sehr ähnlichen Oxime des Traubenzuckers.

Fruktose-Ureïde vermochten LOBRY DE BRUYN und SCHOORL nicht darzustellen (R. 19, 398); Ketosen scheinen sich überhaupt nicht mit Harnstoffen zu verbinden.

Fruktose-Phenyl-Hydrazon, $C_6H_{12}O_5(N_2H.C_6H_5)$, scheidet sich allmählich schon in der Kälte, und bei 100° binnen 20 Minuten ab, im Ganzen zwar langsamer als das Hydrazon der d-Glykose, jedoch ebenso glatt und vollständig. Es bildet weisse Nadeln, löst sich in Wasser, heissem Alkohol und wassergesättigtem Essigester (nicht aber in trockenem), zeigt Linksdrehung, und wird durch Benzaldehyd leicht und vollständig zerlegt (TANRET, Bl. II, 27, 392; Bl. Ass. 19, 1512).

Fruktose-Methylphenyl-Hydrazon und analoge substituirte Hydrazone vermochten LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN nicht auf dieselbe Art wie bei anderen Zuckern zu gewinnen (R. 15, 226); an ihrer Existenz kann aber, da einige der entsprechenden Osazone dargestellt sind (s. unten), kein Zweifel sein.

Fruktose-p-Nitrophenyl-Hydrazon scheidet sich nach VAN EKENSTEIN und BLANKSMA (R. 22, 434) aus der erwärmten alkoholischen (alkalischen oder sauren) Lösung der Componenten in gelben Krystallen vom Smp. 176° ab, und zeigt in einer Lösung gleicher Theile Pyridin und Methylalkohol $\alpha_D = +16°$.

Fruktose-p-Dinitrodibenzyl-Hydrazon gleicht nach den genannten Autoren dem Vorgenannten, und bildet gelbe Nadeln vom Smp. 112°.

Fruktose-β-Naphtyl-Hydrazon glauben LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN (B. 35, 3084) in zwei isomeren Formen erhalten zu haben: die eine bildet eine gelbliche, in Alkohol leicht lösliche Masse, die andere gelbliche, in Alkohol schwieriger lös-

liche Krystalle von höherem Schmelzpunkte. HILGER und ROTHENFUSSER (B. 35, 4444) gewannen aber auch hier nur eine einzige Modification: mischt man Lösungen von 2 g Fruktose in 10 ccm heissem Methylalkohol und von 2 g des Hydrazines in 10 ccm heissem Alkohol, und setzt nach einigen Stunden 30 bis 40 ccm Chloroform oder Benzol hinzu, so scheiden sich nach kurzem Stehen gelbliche Nadeln ab, die nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform oder Benzol bei 162° schmelzen, und sich sehr leicht in Alkohol, Methylalkohol und Aceton lösen.

Fruktose-Phenyl-Osazon. Phenylhydrazin bildet aus Fruktose zunächst das oben erwähnte Hydrazon $CH_2OH.(CHOH)_3.C(N_2H.C_6H_5).\overset{*}{C}H_2OH$, und sodann durch Oxydation der $\overset{*}{C}H_2OH$ bezeichneten Gruppe das Osazon $CH_2OH.(CHOH)_3.C(N_2H.C_6H_5).CH(N_2H.C_6H_5)$, das mit dem Osazone der d-Glykose identisch ist, und sich schon bei ziemlich niedriger Temperatur binnen 10 bis 12 Minuten abscheidet (FISCHER, B. 17, 579; 20, 821; 22, 87; 29, 2118).

Fruktose-Methylphenyl-Osazon,

$$CH_2OH.(CHOH)_3.C{=}\left(N.N{<}{CH_3 \atop C_6H_5}\right).CH{=}\left(N.N{<}{CH_3 \atop C_6H_5}\right),$$

erhielt zuerst FISCHER (B. 22, 87) aus dem als Aldehyd der Fruktose zu betrachtenden d-Glykoson; eine Mischung von einem Theile Glykoson, 10 Theilen Wasser, und überschüssigem Methylphenyl-Hydrazin (in verdünnter Essigsäure gelöst) scheidet es langsam schon in der Kälte, rasch beim Erwärmen auf 70° ab. FISCHER gab bereits an, dass ihm die directe Darstellung der Substanz aus d-Glykose nicht gelungen sei; aber erst NEUBERG zeigte, dass sie aus d-Glykose, d-Mannose (und auch aus Glykosamin) gar nicht möglich ist, da die secundären aromatischen Hydrazine nicht im Stande sind, die Gruppe $CHOH.COH$ der Aldosen zunächst zur Glykoson-Gruppe $CO.COH$ zu oxydiren, während sie dies bei der Gruppe $CO.CH_2OH$ der Ketosen mit Leichtigkeit bewirken (B. 35, 967; Z. 52, 237).

Zur Darstellung dieses für Fruktose höchst charakteristischen Osazones versetzt man eine Lösung von 1,8 g Fruktose in 10 ccm Wasser mit 4 g Methylphenyl-Hydrazin und so viel Alkohol, dass eine klare Mischung entsteht, fügt 4 ccm 50 procentiger Essigsäure bei, erwärmt fünf bis zehn Minuten (nicht länger) auf dem Wasserbade, und lässt bedeckt stehen; alsbald, längstens aber binnen zwei Stunden, erhält man in sehr guter Ausbeute

(80 Proc. und mehr) röthliche Krystalle, die man aus heissem zehnprocentigem Alkohol umkrystallisirt. Sehr leicht und vollständig gelingt die Krystallisation bei Benutzung einer Kältemischung aus fester Kohlensäure und Aether (NEUBERG und STRAUSS, H. 36, 227). Die reine Verbindung scheidet sich aus heissem Alkohol oder heissem Benzol in gelbrothen, aus einer Mischung von Chloroform und Ligroin in sehr langen, feinen, hellgelben Nadeln ab, die bei 153 bezw. bei 158 bis 160° schmelzen; sie hat die Formel $C_{20}H_{26}N_4O_4$, ist unlöslich in Ligroin, wenig löslich in Wasser, kaltem Alkohol, Aether und Benzol, ziemlich löslich in heissem Alkohol, Aceton, Chloroform, Essigester und Benzol, und leicht löslich in Pyridin; 0,2 g in Pyridin-Alkohol gelöst zeigen eine Drehung von +1°40′ (NEUBERG, B. 35, 959). Mit Salzsäure erfolgt leicht Spaltung.

Fruktose-p-Nitrophenyl-Osazon, $C_{18}H_{20}O_8N_6$, scheidet sich nach VAN EKENSTEIN und BLANKSMA (R. 22, 434) allmählich schon beim Stehen des Gemisches der Componenten (in alkoholischer Lösung) in der Kälte, rasch beim Erwärmen des entsprechenden Hydrazones mit p-Nitrophenyl-Hydrazin aus, und ist identisch mit dem von HYDE (B. 32, 1810) beschriebenen p-Nitrophenyl-Osazone des Traubenzuckers.

Fruktose-Benzylphenyl-Osazon, $C_{32}H_{34}N_4O_4$, erhielt NEUBERG in oben erwähnter Weise, jedoch, der eintretenden Verharzung wegen, nur in geringer Ausbeute; unrein ist es eine gelatinöse Masse, rein ein Haufwerk hellgelber Nadeln vom Smp. 190°. Es löst sich wenig in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in heissem Alkohol, Aceton, Essigester und Benzol, und sehr leicht in Pyridin; 0,2 g in Pyridin-Alkohol gelöst, zeigen eine Drehung von —1°32′.

Fruktose-Diphenyl-Osazon, $C_{30}H_{30}N_4O_4$, gleicht nach NEUBERG dem Vorigen, scheidet sich zunächst ölig ab, erstarrt aber in einer Kältemischung zu gelben Nadeln vom Smp. 167°; die Ausbeute ist stets eine äusserst geringe.

Fruktose-Benzosazon. Die von DAVIDIS (B. 29, 2310) unter diesem Namen erwähnte Verbindung existirt nach PINKUS (B. 31, 31) ebensowenig wie das Glykose-Benzosazon (s. dieses).

Fruktose-Lecithin gleicht nach BING völlig der analogen Verbindung der Glykose (s. diese).

Kalium-Fruktosat, $C_6H_{11}KO_6$, fällt beim Vermischen der absolut-alkoholischen Lösungen von Fruktose und Aetzkali als dichter, weisser, flockiger Niederschlag aus, und geht, mit absolutem Alkohol gereinigt und im Vacuum getrocknet, in ein gelb-

liches, erdiges, sehr hygroskopisches Pulver über (DAFERT, Z. 34, 574).

Natrium-Fruktosat, $C_6H_{11}NaO_6$, erhält man aus absolut alkoholischer Fruktoselösung und Natriumäthylat bei 50° als weissliche, zerreibliche, sehr zerfliessliche Masse, die bei 100° 1 Mol. Wasser verliert, und dabei gelblich und caramelartig wird (HÖNIG und ROSENFELD, B. 12, 45). Die Bildungswärme der Verbindung in wässeriger Lösung, nach der Gleichung $C_6H_{12}O_6 + NaOH = C_6H_{11}NaO_6 + H_2O$, soll nach MADSEN (Chz. 24, R. 345; Z. Ph. 36, 290) 6871 cal. betragen; welchen thatsächlichen Umsetzungen und Zersetzungen diese Wärmetönung entspricht, ist jedoch nicht festgestellt.

Calcium-Fruktosate. Die Verbindung $C_6H_{12}O_6 . 3\,CaO$ oder vielleicht $C_6H_9(Ca . OH)_3O_6$ beschrieb zuerst DUBRUNFAUT (A. ch. III, 21, 169), der sie aus dem Invertzucker gewann, und in weissen, nadelförmigen, doppeltbrechenden Prismen erhielt, die sich in kaltem Wasser sehr schwer lösten (erst in 333 Theilen), durch heisses aber zersetzt wurden; WINTER vermochte dieses Fruktosat nicht wieder darzustellen (Z. 37, 796). PÉLIGOT (J. fabr. 21, 6; Z. 30, 226), der gleichfalls DUBRUNFAUT's Vorschrift befolgte, konnte es ebensowenig auffinden, sondern beobachtete ein anderes Fruktosat, über das später auch HERZFELD und WINTER (Z. 36, 108), sowie WINTER (Z. 37, 796; A. 244, 295) berichteten. Man erhält dieses am besten, indem man in eine kalte, nicht mehr als dreiprocentige Lösung von krystallisirter Fruktose 2 Mol. frisch bereitetes reinstes Kalkhydrat einrührt, sofort durch einen Eistrichter filtrirt, und so stark abkühlt, dass die ganze Mutterlauge erstarrt; es krystallisiren dann anfangs Doppelbüschel stark lichtbrechender Nädelchen, später schöne, durchsichtige, seidenglänzende, farblose, in grösseren Mengen schneeweisse, sechsseitige Tafeln, anscheinend aus einem Gemische mehrerer Hydrate, $C_6H_{12}O_6 . Ca(OH)_2 + 2\,H_2O$, $C_6H_{12}O_6 . Ca(OH)_2 + 5\,H_2O$, u. s. f. bestehend, und leicht verwitternd. Durch Trocknen im Vacuum geht, nach PÉLIGOT (a. a. O.), das Hydrat $C_6H_{12}O_6 . Ca(OH)_2 + 2\,H_2O$ oder $C_6H_{11}(Ca . OH)O_6 + 2\,H_2O$ in die wasserfreie Verbindung $C_6H_{12}O_6 . 2\,CaO$ über, deren weisse Krystalle sich beliebig lange unzersetzt aufbewahren lassen; trocknet man jedoch über Aetzkalk, so hält das Fruktosat noch 1 Mol. Krystallwasser zurück, durch das nach einiger Zeit, selbst bei Luftabschluss, Zersetzung eintritt, wobei Saccharin und Glycinsäure entstehen. Die ursprüngliche Verbindung löst sich, nach PÉLIGOT, in 137

Theilen kalten Wassers, viel leichter aber in warmem Wasser, und sehr leicht in Fruktoselösung; die wässerige Lösung ist, wie WINTER bestätigte, sehr unbeständig, zieht begierig Kohlensäure aus der Luft an, und zersetzt sich beim Erhitzen sofort, beim Stehen in der Kälte allmählich, wobei sich nach einigen Wochen am Boden des Gefässes 3 bis 4 mm lange, zerbrechliche, luftbeständige, über Schwefelsäure verwitternde Rhomboëder der Verbindung $(CaCO_3)_2 . 11 H_2O$ ausscheiden, die mit dem von PELOUZE beobachteten ähnlichen Hydrate **nicht** identisch ist. Beim Trocknen des Calciumfruktosates über Schwefelsäure erhielt WINTER eine gelbliche, schliesslich sogar kanariengelbe Masse der Zusammensetzung $2(C_6H_{12}O_6 . CaO) + H_2O$(?), die sich bei 17° schon in 118 Theilen Wasser löst, und völlig löslich in verdünntem Glycerin (1:2) ist. Suspendirt man Calciumfruktosat in absolutem Alkohol und leitet Salzsäuregas ein, so scheidet sich anscheinend eine Doppelverbindung von Chlorcalcium mit einem Fruktoseester als weisse, unlösliche Masse aus.

Durch Einrühren feinsten Aetzkalkstaubes in verdünnte kalte Fruktose- oder Invertzucker-Lösung lässt sich nach HERZFELD, wie bereits erwähnt, die Fruktose in ähnlicher Weise wie der Rohrzucker (s. bei diesem) fast quantitativ in Form einer unlöslichen Calciumverbindung ausfällen, deren Zusammensetzung jedoch nicht feststeht.

Ein Fruktosat $(C_6H_9O_6)_2 . Ca_3$ soll nach PELLET angeblich beim Kochen von Invertzucker mit Kalk entstehen, und durch Kohlensäure unzersetzbar sein. MAQUENNE erhielt hierbei nur die Verbindung $C_6H_{12}O_6 . CaO$, und betrachtet als deren Constitution

```
               Ca
              /  \
             O    O
              \  /
   CH2OH·C.(CHOH3).CH2OH
```

oder

```
          O      O.Ca(OH)
         / \    /
      CH2 . C.(CHOH)3.CH2OH,
```

welche letztere Formel ihm die Entstehung des Saccharines aus der Fruktose besser zu erklären scheint.

Baryum-Fruktosat erwähnt WACHTEL (Ö. 6, 340) ohne nähere Beschreibung, und DAFERT (B. 17, 227) schildert es als weissen, leicht zersetzlichen Niederschlag, der durch Alkohol aus einer Lösung der Bestandtheile gefällt wird. Die Angabe MA-

NOURY's (Bl. Ass. 10, 399), dass Barythydrat auch aus wässeriger Lösung ein Fruktosat niederschlage, ist entschieden unrichtig; WINTER endlich (a. a. O.) vermochte überhaupt keine Verbindung darzustellen.

Strontium-Fruktosat, von DUBRUNFAUT flüchtig erwähnt, scheint nach WINTER (a. a. O.) ebenfalls nicht zu existiren.

Blei-Fruktosate. Digerirt man reines Bleioxydhydrat zwölf Stunden mit 40procentiger Fruktoselösung, versetzt das Filtrat mit 1 Vol. absoluten Alkohols, saugt sofort ab, und trocknet sogleich über Schwefelsäure, so erhält man das Fruktosat

$$C_6H_{12}O_6 . 2\left(Pb<^{OH}_{OH}\right),$$

bei 150° getrocknet $C_6H_{12}O_6 . PbO$ (WINTER, a. a. O.); es ist frisch gefällt dunkelgelb und in Bleiessig löslich, getrocknet lederbraun und in Bleiessig unlöslich, zieht keine Kohlensäure an, zersetzt sich nicht an der Luft, zeigt in verdünntem Natron gelöst Rechtsdrehung, wirkt in der Wärme reducirend, und verglimmt beim Erhitzen unter Funkensprühen, wobei zahlreiche kleine Bleikügelchen zurückbleiben.

Ein weisses, amorphes Bleifruktosat stellte KASSNER (N. Z. 35, 173) auf die nämliche Weise dar wie Bleiglykosat (s. dieses), doch ist seine Zusammensetzung nicht bekannt; dies gilt auch für das stark rechtsdrehende Blei-Fruktosat, das GILL (Am. 1871, 167) beim Versetzen einer Fruktoselösung mit Bleiessig beobachtete, das aber durch Bleizucker oder durch Bleiessig nebst freier Essigsäure nicht gebildet wird, wie schon EDSON (Z. 40, 1037), und später PELLET (Bl. Ass. 14, 28 und 141; S. B. 25, 536) sowie ROCQUES (C. 1900b, 69) wahrnahmen. Nicht ermittelt ist auch die Natur der Bleiverbindung, die Bleiessig (nicht aber Bleizucker) aus unreinen, namentlich aber aus salzhaltigen Fruktoselösungen abscheidet, wobei immer neue Mengen Fruktose so lange ausgefällt werden, bis sämmtliche Salze durch den Bleiessig umgesetzt sind (PRINSEN-GEERLIGS, Chz. 21, R. 150; D. Z. 23, 1753; PELLET, a. a. O.; SVOBODA, Z. 46, 107).

Versetzt man concentrirte Fruktoselösung mit ammoniakalischem Bleiessig, so bildet sich ebenfalls die Verbindung $C_6H_{12}O_6 . 2Pb(OH)_2$; in verdünnter Lösung entsteht aber ein anderes Fruktosat (oder ein Gemenge mehrerer?), das frisch gefällt gelbweiss ist, nach wenigen Tagen aber prächtig rothviolett wird, und sich stark erhitzt, wenn man es Exsiccator-trocken an die Luft bringt (WINTER, a. a. O.). Die Entstehung dieser Verbindung

beobachtete schon KÜLZ (Biol. 27, 228). Das durch einen Ueberschuss ammoniakalischen Bleiessigs gefällte weisse Fruktosat wird leicht durch Schwefelwasserstoff zersetzt, nicht aber durch Kohlensäure (WINTER, Z. 38, 783).

Fällt man Fruktoselösung mit Bleiacetat, und setzt dann Sodalösung zu, so verschwindet der anfänglich gebildete Niederschlag, und kommt auch beim Verdünnen oder Kochen nicht wieder zum Vorschein (STERN und FRÄNKEL, Z. ang. 1893, 579). In überschüssiger Sodalösung geht Bleicarbonat schon bei Gegenwart sehr kleiner Mengen Fruktose in Lösung (STERN und HIRSCH, Z. ang. 1894, 117); aus einer mit Bleiessig versetzten Fruktoselösung lässt sich daher, nach BORNTRAEGER (Z. ang. 1894, 521), das Blei durch Soda, und auch durch Natriumsulfat nicht quantitativ ausfällen, wohl aber durch Dinatriumphosphat; hat man aber mit Bleizucker geklärt, so gelingt die Fällung auch mittelst Natriumsulfat.

Eisen-Fruktosat. Metallisches Eisen löst sich allmählich in 75procentiger Fruktoselösung, und Alkohol fällt dann einen dunkeln Syrup, der eine spröde, schwarze Eisenverbindung gelöst enthält (WINTER, a. a. O.).

Wismuth-Fruktosat. Krystallisirtes (nicht basisches) Wismuthnitrat wird durch concentrirte Fruktoselösung nicht zersetzt, wie durch Wasser oder Traubenzucker, sondern löst sich allmählich; Erwärmen ist jedoch zu vermeiden, da sonst plötzliches Aufblähen zu einem spröden, gelben Schaume, zuweilen sogar heftige explosive Zersetzung (ohne nitrose Dämpfe, jedoch mit starkem Essigsäuregeruche) eintritt. Absoluter Alkohol (1 Vol.) fällt aus der Lösung ein 47 bis 54 Proc. Wismuth enthaltendes, daher schwerlich einheitliches Wismuth-Fruktosat, das, sofort getrocknet, eine gelbliche, luftbeständige Masse bildet, sich bei 105° bräunt und bei 120° zersetzt, in heissem Wasser und starken Säuren löslich ist, Linksdrehung zeigt, reducirend wirkt, durch heisse Natronlauge zu metallischem Wismuth reducirt wird, und sich bei starkem Erhitzen entzündet, wobei Wismuth zurückbleibt (HERZFELD und WINTER, a. a. O.; WINTER, a. a. O.).

Fruktose-Doppelsalze. Mit den Brom- und Chloralkalien giebt die Fruktose keine Doppelsalze (HERZFELD und WINTER, Z. 36, 108), ebensowenig mit den Chloriden des Eisens, Kobalts und Zinks (TOLLENS und SMITH, B. 33, 1277; Z. 50, 521). Hingegen erhielten die letztgenannten Forscher die Verbindungen $C_6H_{12}O_6 . CaCl_2 + 2H_2O$, $C_6H_{12}O_6 . CaBr_2 + 4H_2O$, $C_6H_{12}O_6$.

$CaJ_2 + 2H_2O$, $C_6H_{12}O_6 . SrCl_2 + 3H_2O$, $C_6H_{12}O_6 . SrBr_2 + 3H_2O$, $C_6H_{12}O . 2SrJ_2 + 4H_2O$(?), und $C_6H_{12}O_6 . BaJ_2 + 2H_2O$; sie scheiden sich aus der concentrirten wässerigen Lösung der Componenten in weissen, nicht zerfliesslichen Krystallen ab, sind sehr leicht in Wasser, leicht in Alkohol, nicht in Aether löslich, und scheinen beim Herstellen verdünnter wässeriger Lösungen zu zerfallen, da diese eine genau dem Fruktosegehalte entsprechende Multirotation und constante Drehung zeigen.

Digerirt man reines, frisch gefälltes Chlorblei mit 40procentiger Fruktoselösung, fällt das Filtrat mit Alkohol, und trocknet den gewaschenen Niederschlag sofort, so erhält man das Doppelsalz $C_6H_{12}O_6 . 2PbCl_2$ als luftbeständige, hellbraune, in der Wärme reducirend wirkende Masse; ganz analog bildet und verhält sich das Doppelsalz $C_6H_{12}O_6 . 2Pb(NO_3)_2$, das beim Erhitzen explosionsartig verpufft (HERZFELD und WINTER, Z. 36, 108; WINTER, a. a. O.).

Eine Cyankalium-Verbindung der Fruktose erwähnt SCHUMACHER (Chz. 26, 747).

c) Glykoside; Doppelverbindungen mit Traubenzucker.

Dass eine Anzahl von Glykosiden bei der Hydrolyse auch d-Fruktose ergiebt, scheint kaum einem Zweifel unterworfen; die zuweilen beobachteten linksdrehenden Zucker sind aber niemals einer zur Identificirung genügenden näheren Prüfung unterworfen worden.

Mit Traubenzucker liefert die Fruktose verschiedene, zumeist krystallisirte Doppelverbindungen. Aus einem 30 Jahre alten Invertzuckersyrupe isolirte BERTHELOT (C. r. 103, 533) die Verbindungen $C_6H_{12}O_6$ (Fruktose) + $5C_6H_{12}O_6$ (d-Glykose) + $6H_2O$, ferner $C_6H_{12}O_6$ (Fruktose) + $3C_6H_{12}O_6$ (d-Glykose), und vielleicht auch $C_6H_{12}O_6$ (Fruktose) + $2C_6H_{12}O_6$ (d-Glykose); die erstere krystallisirt in schönen, weissen Nadeln, wird bei 100_0 wasserfrei, zeigt so bei $t = 20^0$ $\alpha_D = +32{,}2^0$, ist völlig vergährbar, reducirt fast ebenso stark wie Traubenzucker, und wird durch Lösungsmittel, namentlich Wasser, sofort zersetzt; die zweite bildet weisse, ganz trockene Prismen, und zeigt $\alpha_D = +15^0$; die dritte wurde nicht krystallisirt erhalten, scheint keine Rotation zu besitzen, und könnte daher mit dem zuweilen beobachteten, optisch-inactiven Gemische reducirender Zucker identisch sein. Aehnliche Krystalle wie BERTHELOT untersuchte auch HERZFELD (Z. 37, 916),

und fand $\alpha_D = +43{,}10^0$; desgleichen erhielt WINTER (Z. 37, 796) eine krystallisirte, optisch-active, aber nicht birotirende Verbindung von 1 Mol. Traubenzucker, und 2 Mol. Fruktose, und WIECHMANN (S. C. 19, 408) isolirte aus Honig zwei krystallisirte Verbindungen mit 78,15 Proc. d-Glykose und 20,05 Proc. Fruktose, bezw. 52,39 Proc. d-Glykose und 41,57 Proc. Fruktose. Nach DIERSSEN (Z. ang. 1903, 128) kommen auch krystallisirte und völlig vergährbare Verbindungen vor, die auf 1 Mol. Fruktose 8, 11, 15 und 19 Mol. Glykose enthalten, $\alpha_D = +36{,}4$, $+40{,}4$, $+43{,}4$, und $+45{,}6^0$ zeigen, und jene Multirotation aufweisen, die ihrem Gehalte an Traubenzucker entspricht. Die Inversion des Rohrzuckers mittelst Invertins führt, nach O'SULLIVAN (Z. 42, 690), ebenfalls manchmal zu krystallisirten Verbindungen der beiden Monosen, aus denen man die d-Glykose nur durch mehrfache Krystallisation aus Wasser und Methylalkohol abzuscheiden vermag.

Ueber krystallisirten Invertzucker s. weiter unten.

Nach TOLLENS bestehen auch die krystallisirten sehr süss schmeckenden Efflorescenzen, die sich auf getrockneten Früchten häufig bemerkbar machen, aus Verbindungen von Glykose und Fruktose; in der That fand GRIMBERT (J. ph. V, 20, 485) eine solche aus 83,4 Proc. Traubenzucker und 11,1 Proc. Fruktose zusammengesetzt. Die krystallisirten Ausscheidungen in austrocknenden edelfaulen Weinbeeren enthalten nach KULISCH (Chz. 20, 449) umgekehrt weit überwiegende Mengen Fruktose.

7. Nachweis und Bestimmung der Fruktose.

a) Fruktose allein, qualitativ.

Die älteren, zum qualitativen Nachweise der Fruktose empfohlenen Mittel sind ziemlich spärlich und zum Theile auch wenig zuverlässig. Nach DUBRUNFAUT ist die Linksdrehung des Zuckers, die Bildung einer schwer löslichen Calciumverbindung, und die geringe Widerstandsfähigkeit gegen Wärme und Säuren zu beachten, nach TOLLENS die Nichtentstehung von Zucker- oder Schleimsäure bei der Oxydation, nach DAFERT (Z. 34, 574) die schon binnen zwölf Stunden eintretende starke Ausscheidung von Kupferoxydul aus kalter Kupferacetat-Lösung, nach WINTER (Z. 38, 783) die Fällung einer durch Kohlensäure nicht zerlegbaren Verbindung bei Zusatz überschüssigen ammoniakalischen Bleiessigs, nach STERN und FRÄNKEL (Z. ang. 1893, 579) das weiter

oben erwähnte Verhalten des Bleiacetat-Niederschlages gegen Sodalösung, nach GAYON und DUBOURG (Chz. 25, R. 248) auch die Bildung von Mannit bei der Vergährung durch den Mannit-Bacillus. Die Reductionserscheinungen der Fruktose stimmen fast alle genau mit jenen des Traubenzuckers überein, obwohl sie häufig intensiver oder rascher verlaufen; eine nicht zu concentrirte, nicht im Ueberschusse vorhandene ammoniakalische Kupfersulfatlösung, die keine allzu grosse Ammoniakmenge enthält, wird jedoch nach GUIGNET (C. r. 109, 528) sowie nach SJOLLEMA (Chz. 21, 739) nur von Traubenzucker und nicht von reiner Fruktose reducirt. Mit molybdänsaurem Ammoniak nach der Vorschrift GAWALOWSKI's (F. 38, 20; N. Z. 42, 36) entsteht binnen 30 Minuten eine intensiv kornblumenblaue Färbung, mit Wismuthlösung ein schwarzer, massiger Niederschlag, der in der gelblichen Flüssigkeit rasch zu Boden sinkt.

Charakteristischer für Fruktose ist die Abscheidung ihres krystallisirten, bei 117° schmelzenden Cyanhydrines (FISCHER und TAFEL, B. 20, 2569), sowie die Darstellung des Phenyl-Osazones nach der schon wiederholt erwähnten Methode von MAQUENNE (C. r. 112, 799), wobei 1 g Fruktose 0,70 g in schönen Nadeln krystallisirtes Osazon ergiebt, also mehr als doppelt soviel wie z. B. d-Glykose. Nach DÜLL (Chz. 19, 216) erhält man 1,6 g Osazon aus 1 g Fruktose, wenn man den Zucker mit 2 g Phenylhydrazin, 2 g Essigsäure von 50 Proc., und 40 ccm Wasser 1½ Stunden im kochenden Wasserbade erwärmt, das abfiltrirte Osazon mit 20 ccm heissem Wasser auswäscht, und erst bei gewöhnlicher Temperatur auf einer Thonplatte, dann bei 100° im Trockenschranke bis zur Gewichtsconstanz trocknet; neben der Fruktose dürfen natürlich nicht solche Substanzen vorhanden sein, die, wie z. B. Inulin, unter den angegebenen Bedingungen selbst von Essigsäure angegriffen und hydrolysirt werden.

Ganz besonders geeignet zur Erkennung der Fruktose, und oft auch in Fällen dienlich, die einen Nachweis auf anderem Wege ausschliessen, ist nach NEUBERG (B. 35, 969; Z. 52, 246; H. 36, 227) das so ausserordentlich charakteristische Methylphenyl-Osazon, da eine solche Verbindung aus Aldosen gar nicht, aus anderen natürlich vorkommenden Ketosen, z. B. Sorbinose, nur in Gestalt eines Syrups, aus Fruktose aber sofort in krystallisirter Form erhalten wird, und sich daher auch zur Abscheidung dieses Zuckers aus Naturproducten sehr dienlich zeigt.

Auf dem Nachweise gewisser, der Fruktose (aber auch anderer

Ketosen!) eigenthümlicher Zersetzungsproducte, besonders des aus ihr leicht und in grossen Mengen abspaltbaren Furols sowie der Humusstoffe, beruhen einige scharfe, aber nicht unbedingt für Fruktose charakteristische Reactionen. Versetzt man z. B. eine kalte Lösung von zwei Theilen Fruktose, oder eines Fruktose-haltigen Zuckers (Rohrzucker, Raffinose), mit einem Theile Resorcin und 1 Vol. starker Salzsäure (specifisches Gewicht 1,18) und erwärmt rasch, so tritt eine prächtig eosinrothe Färbung ein, und beim Erkalten entsteht ein rother, amorpher, in Alkohol unter intensiver Rothfärbung löslicher Farbstoff (Seliwanoff, C. 87, 308 und 91, 55; B. 20, 181); nach Tollens (Z. 41, 895) ist diese Reaction in farbloser Lösung höchst empfindlich, in gefärbter weniger scharf, und gelingt am besten, wenn man die zu prüfende, mit 1 bis 2 Vol. Wasser verdünnte Flüssigkeit mit 1 Vol. rauchender Salzsäure versetzt, etwas von einer Lösung von 0,5 g Resorcin in 30 ccm Wasser nebst 30 ccm starker Salzsäure hinzufügt, und das Gemisch auf einer kleinen Flamme vorsichtig erhitzt. Nimmt man statt der Salzsäure Schwefelsäure, so entsteht eine gelbbraue Lösung, die durch Wasser gefällt wird (Rayman, C. 87, 622); mischt man 10 ccm Fruktose-haltiger Lösung mit 5 ccm zehnprocentiger absolut alkoholischer Resorcinlösung, und schichtet vorsichtig 1 bis 2 ccm concentrirter Schwefelsäure darunter, so entsteht nach Plahn (C. Z. 10, 141) noch bei Gegenwart von nur 0,001 Proc. des Zuckers ein gelber oder ziegelrother Ring, der sich allmählich weinroth bis tief blutroth färbt. Löst man den nach der Vorschrift von Seliwanoff oder von Tollens erhaltenen Farbstoff durch Zugabe von Soda wieder auf, so trübt sich die schwach alkalische Flüssigkeit alsbald unter Orangefärbung, und giebt nun an Amylalkohol einen rothen, grün fluorescirenden Farbstoff ab, dessen Lösung auf Zusatz einiger Tropfen absoluten Alkohols eine schöne, rein rosenrothe Färbung annimmt; stets ist ein sehr charakteristisches Absorptions-Spectrum vorhanden, und zwar tritt bei sehr grosser Verdünnung nur ein Streifen im Grünen zwischen den Linien *E* bis *b* auf, während bei höherer Concentration dieser dunkler und stark verbreitert erscheint, und zugleich noch ein zweiter Streifen im Blauen bei *F* sichtbar wird (Rosin, H. 38, 555). Da diese spectralanalytische Prüfung eine Verwechslung mit ähnlichen Farbstoffen ausschliesst, stellt sie eine wichtige Verbesserung der Resorcinprobe dar. — Phloroglucin und Salzsäure giebt mit Fruktose eine eigenartige gelbbräunliche Lösung (Wheeler und

Tollens, Z. 39, 848), Diphenylamin eine intensiv dunkelblaue (Loew, B. 21, 271), während z. B. die α-Naphtol-Reaction völlig mit jener des Traubenzuckers übereinstimmt (Molisch, M. 7, 198).

Wie zuerst Camoin und Vidan (J. ph. III, 7, 234), später Baudouin sowie Merkling (A. ph. 10, 440) wahrnahmen, färbt sich eine Lösung von 0,1 g Rohrzucker in 10 ccm rauchender Salzsäure, die mit 20 ccm Sesamöl geschüttelt, und dann stehen gelassen, oder schwach erwärmt wird, ausgesprochen rosa; diese Erscheinung ist nach Villavecchia und Fabris (Z. ang. 1892, 509; 1893, 505) für Fruktose charakteristisch, und erfolgt durch Reaction des aus ihr abgespaltenem Furols mit einêm, noch nicht völlig sicher ermittelten Bestandtheile des Oeles, als den Milliau (C. r. 106, 550), Gassend (Chz. 16, R. 154), und Morpurgo (C. 94, 112) eine eigenthümliche Fettsäure ansehen, Villavecchia und Fabris (C. 97b, 772), Bömer (C. 23, 470), und Kerp (Chz. 23, R. 207) ein dickes, geruchloses, bei 20 mm Druck destillirbares, sehr veränderliches Oel, und Breinl (Chz. 23, 647) einen stickstoffhaltigen Körper, vermuthlich ein Albuminat. Schüttelt man 7 bis 8 ccm einer 4 g krystallisirte Fruktose und 100 g Salzsäure enthaltenden Lösung zwei bis drei Minuten mit 15 ccm eines geeigneten reinen Sesamöles, und erwärmt unter Umschütteln langsam bis zum Sieden, so tritt sofort eine anfangs hellrosa, bald aber kirschrothe, tagelang beständige Färbung ein. Diese Reaction wird jedoch dadurch zu einer unsicheren und vieldeutigen, dass Herkunft, Reinheit und Alter des Oeles, sowie noch andere, wenig bekannte Factoren, von grossem Einflusse auf Eintritt, Intensität und Dauer der Färbung sind (Schönvogel, C. 94b, 716; Carlinfanti, Chz. 19, R. 215; Canzoneri, G. 27, 1; Schumacher-Kopp, Chz. 22, 711; Bishop, J. ph. V, 20, 244; Kreis, Chz. 23, 802; Tambon, J. ph. VI, 13, 57; Gawalowski, F. 38, 20; Utz, Chz. 25, 413; Ranvez und Soltsien, C. 1901b, 1240); ferner gehen die Meinungen darüber, ob auch andere Oele gleiche oder ähnliche Färbungen verursachen, noch vollständig aus einander (Chambovet und Roche, J. ph. V, 23, 235; Domergue, Chz. 15, 15; Silva, Mon. IV, 12, 184; Tortelli und Ruggeri, Chz. 22, 600; Breinl, a. a. O.; Possetto, C. 1901b, 236).

Eine weitere, auf die Gegenwart von Furol zurückzuführende Reaction ist die beim Versetzen von Fruktose (sechs Theilen) mit Veratrin (einem Theil) und einigen Tropfen concentrirter

Schwefelsäure eintretende Gelbfärbung, die allmählich einem grünen, und zuletzt einem blauen Farbentone Platz macht (WEPPEN, F. 13, 454; WENDER, Chz. 17, 950). Aehnlich wirken auch einige andere Alkaloide.

Die, auf Entstehung von Brommethyl-Furol beruhende purpurrothe Färbung bei der Einwirkung ätherischen Bromwasserstoffes auf Fruktose ist nicht für diese Zuckerart charakteristisch, sondern tritt in gleicher Weise mit anderen Ketosen, und in ähnlicher auch mit Xylose ein (FENTON und GOSTLING, S. 73, 556; P. S. 15, 57).

b) Fruktose allein, quantitativ.

Polarimetrische Bestimmungen der Fruktose kommen, der zahlreichen Fehlerquellen wegen, und da reine Zuckerlösungen fast niemals vorliegen, für die Praxis nicht in Betracht; ein Vorschlag WILEY's (Am. 18, 81), die Fruktose aus der Differenz der bei zwei möglichst verschiedenen Temperaturen gemessenen Rotationen zu berechnen, ist nach BIANCHI (Ö. 29, 515) ebenfalls praktisch unverwerthbar, namentlich in Gegenwart anderer Kohlenhydrate.

Nach der STOLLE'schen Methode der Brechungscoëffienten (Z. 51, 476) können reine Fruktoselösungen mit Leichtigkeit untersucht werden; für Gehalte von 0 bis 25 Proc. findet man z. B. bei 17,5°:

Proc.	Coëff.	Proc.	Coëff.	Proc.	Coëff.	Proc.	Coëff.
0	1,33310	7	1,34329	14	1,35399	21	1,36526
1	1,33443	8	1,34480	15	1,35557	22	1,36688
2	1,33596	9	1,34630	16	1,35717	23	1,36850
3	1,33737	10	1,34780	17	1,35878	24	1,37012
4	1,33879	11	1,34932	18	1,36040	25	1,37175
5	1,34029	12	1,35083	19	1,36204		
6	1,34179	13	1,35240	20	1,36365		

Die quantitative Bestimmung der Fruktose nach der Kupfermethode wurde zuerst von SOXHLET näher studirt (J. ph. II, 21, 227; Z. 28, 368): es reducirt 0,5 g Fruktose in einprocentiger Lösung 97,2 ccm unverdünnter, oder 93,0 ccm vierfach verdünnter FEHLING'scher Lösung; das Reductionsverhältniss, das, früheren

Ansichten entgegen, von dem der Glykose verschieden ist, wird durch Verdünnung erniedrigt, durch Kupferüberschuss erhöht; von der KNAPP'schen Quecksilberlösung werden 100 ccm durch 198 mg Fruktose in halbprocentiger, und durch 197 mg in einprocentiger Lösung reducirt; 100 ccm der SACHSSE'schen erfordern 213 mg Fruktose in halbprocentiger und 222,5 mg in einprocentiger Lösung; 1 g Fruktose in einprocentiger Lösung reducirt daher 508,5 ccm KNAPP'scher und 449,5 ccm SACHSSEscher Lösung.

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Fruktose stellte LEHMANN (Z. 34, 993) eine Tabelle auf, und zwar sollte, bei 15 Minuten Kochzeit, zwischen den Mengen des reducirten Kupfers (y) und der Fruktose (x) die Beziehung bestehen: $y = 7{,}54 + 1{,}75\,x - 0{,}00094\,x^2$; HÖNIG und SCHUBERT (M. 8, 559) haben zwar LEHMANN's Zahlen bestätigt gefunden, diese können aber trotzdem nicht als richtig angesehen werden, da die benutzte Fruktose (nach HERZFELD's späteren Mittheilungen) nicht rein war, und ausserdem eine Kupferlösung von abweichender Zusammensetzung zur Anwendung kam. Nach HÖNIG und JESSER (M. 9, 562; Z. 38, 1027) ist das Reductionsvermögen der Fruktose, bei genauer Einhaltung der ALLIHN'schen Vorschriften und bei zwei Minuten Kochdauer (die vollkommen genügt), für alle Concentrationen unter 1 Proc. kleiner als das des Traubenzuckers, und zwar besteht die Gleichung $y = -5{,}372 + 1{,}918\,56\,x - 0{,}000\,7605\,x^2$; hiernach entsprechen z. B. mg Kupfer (y) mg Fruktose (x):

x	y	x	y	x	y	x	y
10	13,73	80	143,24	150	265,32	220	379,92
20	32,69	90	161,14	160	282,16	230	395,70
30	51,50	100	178,88	170	298,85	240	411,32
40	70,15	110	196,47	180	315,33	250	426,73
50	88,65	120	213,90	190	331,67		
60	107,10	130	231,09	200	347,91		
70	125,20	140	248,32	210	363,99		

SULZ (Z. B. 19, 316) fand, bei 15 Minuten langem Kochen von 25 ccm Kupfervitriollösung (mit 69,278 g krystallisirtem Salze im Liter), 25 ccm einer Lösung mit 346 g Seignettesalz und 250 g Natron im Liter, nebst 50 ccm Wasser und 25 ccm der Zuckerlösung, als allgemeine Gleichung

$$y = 1{,}08 + 1{,}9674\,x - 0{,}001\,054\,x^2,$$

aus der sich u. a. folgende Werthe für wasserfreie Fruktose ergeben:

y	x	y	x	y	x	y	x
20	9,67	130	68,01	240	130,57	350	198,46
30	14,82	140	73,51	250	136,51	360	204,94
40	19,99	150	97,05	260	142,49	370	211,49
50	25,21	160	84,62	270	148,51	380	218,09
60	30,45	170	90,23	280	154,48	390	224,75
70	35,71	180	95,87	290	160,69	400	231,48
80	40,02	190	101,55	300	166,86	410	238,28
90	46,35	200	107,28	310	173,07	420	245,13
100	51,72	210	113,04	320	179,33	430	252,05
110	57,11	220	118,84	330	185,66		
120	62,54	230	124,69	340	192,03		

Die von Sulz ermittelten höheren Werthe für das Reductionsvermögen erklären sich aus der Benutzung der nach Lehmann's Angabe dargestellten Kupferlösung, sowie der Lehmann'schen Arbeitsweise, an Stelle der Allihn-Soxhlet'schen.

Wendet man die ältere Lösung von Ost an (B. 23, 3003; Z. 41, 97), so reduciren 50 mg Fruktose, bei 6 bis 15 Minuten Kochzeit, 173,8 bis 179,3 mg Kupfer, und 50 ccm der Lösung werden maassanalytisch von 99 mg Fruktose eben entfärbt; gewichtsanalytisch findet man bei einer Kochdauer von zehn Minuten:

Kupfer mg	Fruktose mg	Kupfer mg	Fruktose mg	Kupfer mg	Fruktose mg	Kupfer mg	Fruktose mg
50	14,7	120	34,0	190	54,0	260	78,8
60	17,5	130	36,8	200	57,0	270	83,5
70	29,3	140	39,6	210	60,2	280	88,6
80	23,0	150	42,5	220	63,5	290	94,2
90	25,7	160	45,3	230	66,9	298,7	99,0
100	28,5	170	48,1	240	70,6		
110	31,2	180	51,0	250	74,4		

Mit Ost's neuerer Lösung (Chz. 19, 1785) ergeben sich folgende Zahlen:

Kupfer mg	Fruktose mg	Kupfer mg	Fruktose mg	Kupfer mg	Fruktose mg
100	29,0	225	64,3	350	106,4
125	35,7	250	71,6	375	117,2
150	42,7	275	79,2	400	128,2
175	49,8	300	87,5	425	140,9
200	57,0	325	96,5	435	145,9

Die Resultate sind übrigens für Fruktose weniger scharf als für die meisten übrigen Zucker, jedoch bietet immerhin die OST-sche Lösung, den sonst üblichen gegenüber, auch hier viele Vorzüge.

Einer von WOY (C. 97 b, 986) für die Arbeit nach KJELDAHL's Vorschrift (N. Z. 37, 29) berechneten Tabelle sind folgende Werthe entnommen (für mg Fruktose, mit 15, 30 und 50 ccm Kupferlösung bestimmt):

CuO mg	Cu mg	Mit 15 ccm: Fruktose mg	Mit 30 ccm: Fruktose mg	Mit 50 ccm: Fruktose mg
5	4,0	2,1	—	—
25	20,0	10,4	—	—
50	39,9	21,2	19,8	—
75	59,9	32,4	30,1	—
100	79,9	44,0	40,5	—
125	99,8	56,1	51,2	—
150	119,8	68,9	62,3	59,3
175	139,8	—	73,6	69,7
200	159,8	—	85,3	80,3
225	179,7	—	97,4	91,1
250	199,7	—	110,0	102.1
275	219,6	—	122,9	113.2
300	239,6	—	136,5	124,7
325	259,6	—	150,6	136,2
350	279,5	—	—	148,0
375	299,5	—	—	160,1
400	319,4	—	—	172,4
425	339,4	—	—	185,0
450	359,4	—	—	198,0
475	379,3	—	—	211,2
500	399,3	—	—	224,8
525	419,3	—	—	238,8

Die quantitative Bestimmung der Fruktose kann nach SCHEIBLER (N. Z. 7, 217) auch auf Grund ihrer Reaction gegen

Natriumamalgam ausgeführt werden, falls nicht gleichzeitig andere Stoffe zugegen sind, auf die Natriumamalgam ebenfalls einwirkt. Misst man nämlich die Menge von Wasserstoffgas, die ein abgewogenes Quantum Natriumamalgam in angesäuertem Wasser entwickelt, so liefert eine abgewogene überschüssige Menge desselben Amalgames, bei seiner Einwirkung auf verdünnte Schwefelsäure, in der sich Fruktose gelöst findet, nicht das berechnete, sondern ein um so kleineres Wasserstoffquantum, je mehr Fruktose vorhanden war. Die Menge der letzteren lässt sich aus der Differenz der Wasserstoffmengen nach der Gleichung $C_6H_{12}O_6 + H_2 = C_6H_{14}O_6$ berechnen.

c) Pentosen und Methylpentosen neben Fruktose.

Zur Erkennung von Arabinose, Xylose, Rhamnose u. s. f. neben Fruktose kann man deren Eigenschaft benutzen, mit substituirten Hydrazinen schwer lösliche Hydrazone abzuscheiden; aus dem Filtrate lässt sich die Fruktose als Methylphenyl-Osazon fällen (NEUBERG, B. 35, 959; Z. 52, 237).

Dass Fruktose neben Xylose nicht mittelst ätherischen Bromwasserstoffes nachgewiesen werden kann, ist schon oben erwähnt worden; die übrigen Pentosen geben mit diesem Reagens nur eine rothgelbe bis bräunliche Färbung.

Zur quantitativen Bestimmung der Pentosen und Methylpentosen kann die TOLLENS'sche Destillations-Methode Anwendung finden.

d) Traubenzucker neben Fruktose.

Zur qualitativen Erkennung des Traubenzuckers neben Fruktose eignet sich nach SJOLLEMA (Chz. 21, 739) das erstere seiner beiden, bereits weiter oben beschriebenen Reagentien, und nach VILLIERS und FAYOLLE (C. r. 119, 75; Z. 44, 1051) die nach ihrer Vorschrift dargestellte Lösung von fuchsinschwefliger Säure, die zwar von Glykose entfärbt wird (wie von allen Aldosen), nicht aber von Fruktose (wie von allen Ketosen). Charakteristischer ist die Ueberführung der Glykose in eines der von LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN (R. 15, 226) beschriebenen schwerlöslichen substituirten Hydrazone, namentlich in das, auch bei Gegenwart von viel Fruktose aus alkoholischer Lösung mittelst Aether sicher auszufällende Diphenyl-

Hydrazon (STAHEL, A. 258, 242), in das Benz-Hydrazon (WOLFF, B. 28, 160), vor allem aber in das Methylphenyl-Hydrazon (NEUBERG, a. a. O.); der neutralen und nicht zu salzreichen, alkoholischen Lösung der Zucker setzt man zu diesem Zwecke die aus der Titration auf Fruktose berechnete Menge Methylphenyl-Hydrazin zu, engt die gut verrührte Masse langsam (binnen einer Stunde) auf dem Wasserbade zum Syrup ein, impft diesen mit einigen Krystallen fertigen d-Glykose-Methylphenyl-Hydrazones, und saugt die nach 24 Stunden vollständig auskrystallisirte Traubenzuckerverbindung unter Zusatz von absolutem Alkohol ab.

Aus dem mit Essigsäure versetzten Filtrate lässt sich die Fruktose als Methylphenyl-Osazon gleichsfalls ausfällen, und dieser Nachweis ist weit einfacher und sicherer als der durch die oben angegebenen älteren Methoden.

Sehr gut bewährt fanden HILGER und ROTHENFUSSER (B. 35, 4444) auch das folgende, von ihnen ausgearbeitete Trennungsverfahren: man löst einen Theil des Zuckergemisches in zwei Theilen Wasser, fügt eine Lösung von zwei Theilen β-Naphtyl-Hydrazin in 96procentigem Alkohol hinzu, und lässt unter öfterem Umschütteln einige Tage stehen, wobei das weniger lösliche Hydrazon der d-Glykose vom Smp. 117° auskrystallisirt; das Filtrat lässt man im Vacuum über Schwefelsäure völlig verdunsten, löst den Rückstand in Chloroform, und erhält so (wenn nöthig nach mehrmaligem Umkrystallisiren) das reine β-Naphtyl-Hydrazon der Fruktose vom Smp. 162°.

Die bisher bekannten quantitativen Bestimmungsmethoden lassen nach KÖNIG und KARSCH (F. 34, 1) sämmtlich noch sehr viel zu wünschen übrig. SIEBEN hat eine solche (Z. 34, 837) auf die leichtere Zerstörbarkeit der Fruktose durch verdünnte Säuren begründet: 100 ccm einer Lösung, die 2,5 g des Zuckergemisches enthält, werden mit 60 ccm sechsfach-normaler Salzsäure in einem Kolben, dessen Hals ein Trichter lose verschliesst, drei Stunden auf dem kochenden Wasserbade erhitzt, sofort abgekühlt, mit 56 bis 58 ccm sechsfach-normaler Natronlauge neutralisirt, und auf 250 ccm aufgefüllt, worauf man 25 ccm zur Bestimmung des Traubenzuckers nach ALLIHN verwendet. In künstlichen Gemischen von 20 bis 90 Theilen d-Glykose mit 80 bis 100 Theilen Invertzucker wurden so durchschnittlich 98,56 Theile von 100 Theilen d-Glykose wiedergefunden, und zwar im Einzelfalle desto mehr, je weniger Fruktose gleichzeitig anwesend war. HERZFELD erhielt indessen nur 93,5, und bei Anwendung siebenfach-normaler

Salzsäure sogar nur 91,3 Theile Traubenzucker wieder (Z. 35, 967), und auch WIECHMANN bezeichnet das Verfahren als ungenau (Z. 41, 327 und 727). DAMMÜLLER, der es einer sorgfältigen Nachprüfung unterwarf (Z. 38, 751), stellte fest, dass nicht eine drei-, sondern eine anderthalbstündige Kochdauer die günstigsten Resultate ergiebt, d. h. möglichst wenig Glykose, und möglichst viel Fruktose zerstört. Bei Untersuchung von Gemengen bekannter Zusammensetzung kamen die (nach ALLIHN's Vorschrift) gefundenen Zahlen für Glykose den wirklich angewandten Mengen desto näher, je mehr Fruktose vorhanden war. Bei einem Gemische gleicher Theile beider Zucker wurden nur 1,28 Proc. Glykose zu wenig erhalten, bei Anwendung reiner Glykose aber 28,24 Proc.; die SIEBEN'sche Methode lässt demnach nur dann annähernd zuverlässige Resultate erwarten, wenn Glykose und Fruktose in genau oder wenigstens ungefähr gleicher Menge vorhanden sind, da unter anderen Verhältnissen offenbar die Zerstörung der Fruktose nicht regelmässig und glatt genug vor sich geht. BIANCHI suchte diesem Uebelstande durch eine Abänderung der Arbeitsweise abzuhelfen (Ö. 29, 519), jedoch ohne genügenden Erfolg.

Nach ROMYN (F. 36, 350; Chz. 21, 378 und R. 156) lässt sich Glykose, auch in Gegenwart von Fruktose, durch Oxydation mittelst Jod in boraxhaltiger Lösung bestimmen, vorausgesetzt, dass die gegebene Vorschrift genau innegehalten wird, und nicht gleichzeitig andere Aldosen, oder durch Jod gleichfalls angreifbare Biosen und Triosen zugegen sind. Lösungen, auf die freie Alkalien oder Neutralsalze eingewirkt haben, können nach PRINSEN-GEERLIGS (Chz. 23, R. 38) auf diese Weise nicht analysirt werden, da sie meistens erhebliche Mengen Milchsäure und Saccharinsäure enthalten, die Jod unter Abscheidung von Jodoform binden.

Mittelst Kupferlösung lassen sich nach KJELDAHL (N. Z. 37, 29) Glykose und Fruktose neben einander bestimmen, indem man erst das Reductionsvermögen der Zuckerlösung gegen 15 ccm, und dann jenes ihrer n-fachen Menge gegen 50 oder 100 ccm FEHLING'scher Lösung ermittelt, und aus den so gewonnenen Zahlen das Procentverhältniss beider Zucker berechnet; HILGER fand dieses Verfahren jedoch wenig zuverlässig (Chz. 21, 637), GRÜNHUT und RIIBER sogar ganz unbrauchbar (F. 39, 19), und WOY suchte es zu verbessern, indem er an Stelle der zweiten Kupferbestimmung eine Polarisation setzte (Chz. 22, 594).

Die Verschiedenheit der Reductionsverhältnisse, die Trauben-

zucker und Fruktose gegen FEHLING'sche und SACHSSE'sche Lösung zeigen, gestattet gleichfalls eine quantitative Bestimmung dieser Zuckerarten neben einander; bezeichnet man mit F und S die Zahl der für ein Volum der Zuckerlösung verbrauchten Cubikcentimeter FEHLING'scher und SACHSSE'scher Lösung, sowie mit x und y die gesuchten Mengen der Glykose und Fruktose in Grammen, so hat man die beiden Gleichungen

$$210{,}4\ x + 194{,}4\ y = F, \text{ und } 302{,}5\ x + 449{,}5\ y = S,$$

aus denen sich die Unbekannten, x und y, leicht berechnen lassen. Ebenso könnte man auch die Methoden von KNAPP und SACHSSE combiniren, und hätte dann die Gleichungen

$$302{,}5\ x + 449{,}5\ y = S, \text{ und } 497{,}5\ x + 508{,}5\ y = K$$

zu lösen. Dieselben, übrigens stets nur annähernden Verfahren können in gleicher Weise für alle Zuckerarten angewandt werden, deren Reductionsconstanten bekannt sind; auch liesse sich in analoger Weise eine optische mit einer chemischen Bestimmung verknüpfen.

Eine derartige (indirecte), hauptsächlich zu Zwecken der Weinanalyse dienliche Methode hat zuerst NEUBAUER angegeben (B. 10, 827): denkt man sich nämlich den gesammten, mit Kupferlösung bestimmten Zuckergehalt eines Gemisches z. B. als reine Fruktose, so würde ihm eine genau bestimmbare Linksdrehung zukommen; aus der Differenz zwischen dieser berechneten Zahl und der durch den Versuch gefundenen (wegen Anwesenheit von Glykose kleineren), lässt sich, da das Drehungsvermögen beider Zuckerarten bekannt ist, ein Schluss auf deren Menge ziehen. Nach SEYDA und WOY (Z. ang. 1895, 286), sowie nach HALENKE und MÖSLINGER (F. 34, 263), bestimmt man in einem Theile der Lösung die Menge des gesammten reducirenden Zuckers s, und in einem zweiten die Drehungsgrade α bei 15° im 100 mm-Rohre. Bezeichnet g die Glykose und f die Fruktose, so hat man die beiden Gleichungen $\alpha = 0{,}525\,g - 0{,}955\,f$ und $s = g + f$, aus denen sich ergiebt $g = \frac{0{,}955\ s + \alpha}{1{,}48}$ und $f = \frac{0{,}525\ s - \alpha}{1{,}48}$, oder, falls man bei 20° arbeitet, $g = \frac{0{,}955\,s + \alpha}{1{,}455}$ und $f = \frac{0{,}525\,s - \alpha}{1{,}455}$; zu beachten bleibt hierbei, dass α oft an sich negativ ist, der Werth $(-\alpha)$ demnach als positive Grösse eingesetzt werden muss.

Bezeichnet man den Gesammtzuckergehalt (bestimmt in einprocentiger, von reducirenden Farb- und Gerbstoffen durch ge-

naue Bleiessigfällung befreiter Lösung) mit Z, die Drehung im 100 mm-Rohre mit p, mit x den Glykose-, und mit $Z - x$ den Fruktosegehalt, so ist

$$p = \frac{53{,}1 \times x}{100} - \frac{(Z - x)\,100}{100}, \text{ also } x = \frac{Z + p}{1{,}531};$$

die Rotationen für Glykose und Fruktose sind hierbei zu $\alpha_D^{15} = +53{,}1^0$ bezw. -100^0 angenommen. Klärung mit Thierkohle ist abzurathen, da diese zuweilen viel Zucker absorbirt (König, Chz. 19, 999).

Bedeutet endlich α die Polarisation der Lösung in Kreisgraden und s den gesammten reducirenden Zucker, und setzt man $\frac{\alpha_D \,.\, l}{v} = m$, wobei α_D die specifische Drehung der Fruktose, l die Röhrenlänge von 200 mm, und $v = 1000$ das Volum der Lösung angiebt, so ist $g = \frac{\alpha + m s}{0{,}106 + m}$ und $f = s - g$; für $t = 10, 15, 20, 25^0$ beträgt m 0,1916, 0,1860, 0,1748, 0,1692 (Rocques, C. 1900 b, 291).

Bezüglich aller dieser Verfahren ist zu bemerken, dass das Reductionsvermögen des „gesammten reducirenden Zuckers“ nur in dem Falle bekannt ist, als er aus gleichen Mengen Glykose und Fruktose, d. h. aus Invertzucker besteht; in allen übrigen kann man daher die Grösse s nicht genau ermitteln, wodurch die ferneren Berechnungen mehr oder weniger unsicher werden.

Die von Winter (Z. 38, 783) erdachte Trennungsmethode von Glykose und Fruktose vermittelst ihrer basischen Bleiverbindungen, deren erstere durch Kohlensäure zersetzbar ist, die letztere aber nicht, hat bisher eine wissenschaftlich brauchbare Ausarbeitung nicht erfahren; dasselbe gilt für einen Vorschlag von Saillard (Bl. Ass. 10, 354), der die theilweise Fällbarkeit der Fruktose durch überschüssigen Bleiessig betrifft.

e) Mannose neben Fruktose.

Nach Neuberg (B. 35, 959; Z. 52, 237) versetzt man die Zuckerlösung mit der, aus der Titration auf Fruktose berechneten Menge Methylphenyl-Hydrazin und mit Alkohol bis zur Entstehung einer gleichmässigen Mischung, und lässt die Flüssigkeit unter schwachem Erwärmen und öfterem Reiben mit einem Glasstabe stehen; nach 24 Stunden hat sich die Mannose vollständig

als Hydrazon abgeschieden, und aus dem Filtrate lässt sich die Fruktose in Form des Osazones ausfällen.

f) Galaktose neben Fruktose.

Dieser Nachweis kann in gleicher Weise mittelst Methyl-phenyl-Hydrazin, oder eines analogen, mit Aldosen ein schwer lösliches Hydrazon gebenden Hydrazines, geführt werden (NEUBERG, a. a. O.).

B. Anhang zur d-Fruktose: Der Invertzucker.

1. Vorkommen und Darstellung.

Vorkommen. Der Invertzucker, der nur aus Zweckmässigkeitsgründen hier als besondere Zuckerart behandelt werden soll, besteht aus einem Gemenge gleicher Theile d-Glykose und d-Fruktose; ein solches wird aus Saccharose, hauptsächlich durch den Einfluss verdünnter Säuren, Fermente, und Enzyme erhalten, worüber alles Nähere bei der Besprechung dieser Zuckerart mitgetheilt werden soll. Diese Entstehung des Invertzuckers aus Rohrzucker entdeckte um 1830 DUBRUNFAUT, dem auch der Nachweis seiner Zusammensetzung, und die Isolirung der d-Fruktose zu verdanken ist (C. r. 25, 308; 29, 51; 42, 901); den Namen „Invertzucker“ wählte BIOT mit Rücksicht auf die optischen Eigenschaften.

Invertzucker und dem Invertzucker verwandte Gemische sind in der Natur ausserordentlich verbreitet, da sie den Hauptbestandtheil des pflanzlichen Honigs bilden; auf dessen, in botanischer Hinsicht ausserordentlich merkwürdige und wichtige Entstehungs- und Ausscheidungs-Verhältnisse kann leider an dieser Stelle nicht eingegangen werden, und es sei diesbezüglich auf die erschöpfende Darstellung in KERNER VON MARILAUN's „Pflanzenleben“ (Bl. II, S. 168 ff.) verwiesen. Die Mengen, in denen der Honig vorkommt, sind ausserordentlich verschieden; während z. B. BOUSSINGAULT (C. r. 83, 978) in den Blüthen von 50 Pflanzen durchschnittlich 4,88 Proc., und WILSON (B. 11, 1835) 0,5 bis 10 mg, bisweilen auch nur 0,2 mg Invertzucker fand, so dass nach einer Berechnung des Letzteren z. B. erst 5 600 000 Rothkleeblüthen 1 Kilo Honig enthalten, führen nach KERNER (a. a. O.) oft einzelne Blüthen der tropischen Orchidee Coryanthes

bis 30 g dickflüssigen Zuckersyrup, während wieder PLANTA (H. 10, 227) erst aus 2129 Blüthen der Alpenrose, aus 2000 der Akazie, und aus 5000 der Esparsette 1 g Invertzucker erhielt. Was die Zusammensetzung des Blüthenhonigs betrifft, so ist neben Traubenzucker und Fruktose, welch' letztere meistens etwas, zuweilen aber, nach HAENLE (Chz. 23, 1034), stark überwiegt, zumeist auch noch Rohrzucker vorhanden, und zwar ist das zwischen diesen Zuckerarten herrschende Verhältniss selbst in verschiedenen Organen eines und desselben Individuums ein wechselndes, da sich u. a. häufig, je nach Alter und Entwickelung, verschiedene Mengen invertirender Enzyme vorfinden (PLANTA, a. a. O.). In den Honigen von Bignonia radicans, Protea mellifera, und Hoya carnosa enthält z. B. die Trockensubstanz 97,0, 96,6 und 12,24 Proc. Invertzucker, neben 2,85, 0, und 87,44 Proc. Rohrzucker; die ersteren beiden sind daher links-, der letztere aber rechtsdrehend, und es erhellt hieraus sogleich, dass die längst als unrichtig nachgewiesene, trotzdem aber immer noch häufig gebrauchte Eintheilung der Honige in rechtsdrehende sogen. Nadelholz-, und in linksdrehende sogen. Blumen-Honige, keine zutreffende ist. Eine grosse Anzahl stark rechtsdrehender Blüthenhonige beobachtete z. B. HEFELMANN (C. 94, 119 und 94 b, 584), eine Anzahl schwach rechtsdrehender RACINE (C. 1902 b, 823); die Rechtsdrehung ist zuweilen, wie das Verhalten bei der Inversion zeigt, ausser durch Rohrzucker auch durch Dextrine bedingt, doch sind alle Schlüsse in dieser Hinsicht nur mit Vorsicht zu ziehen, da es z. B. auch schwach linksdrehende Honige giebt, die nach der Inversion schwach rechtsdrehend werden. Die Frage, ob der Invertzucker der Blüthenhonige stets durch Inversion primär gebildeten Rohrzuckers entsteht, kann zur Zeit weder mit Sicherheit bejaht, noch verneint werden.

Im Bienenhonige sind Traubenzucker, Fruktose, Rohrzucker, und zuweilen Dextrine, gleichfalls in wechselnden Mengenverhältnissen vorhanden. Nach MAQUENNE (A. ch. VI, 17, 495), sowie nach STUART und MAIDEN (Chz. 15, R. 9), finden sich z. B. bis 80 Proc. fast reiner Invertzucker im australischen Eucalyptushonig, dessen Echtheit REUTER (A. ph. 227, 873) allerdings bezweifelt. In europäischen Bienenhonigen sind nach LENZ (Chz. 8, 614) und HOITSEMA (F. 38, 439) im Mittel vieler Analysen 74,13 Proc. enthalten; nach SIEBEN (Z. 34, 837) waren in 60 Proben durchschnittlich 34,71 Proc. Glykose, 39,24 Proc. Fruktose, und 1,08 Proc. Rohrzucker vorhanden, und zwar ergaben sich in 11 Proben die

Mengen von Glykose und Fruktose genau gleich, in 12 Proben überwog die erstere (Maximum 44,71 Proc. gegen 33,92 Proc. Fruktose), und in 37 Proben die letztere (Maximum 46,89 Proc. gegen 22,23 Proc. Glykose). MORPURGO (Chz. 16, R. 264; 17, 952) fand in 78 Proben 22,3 bis 42,5 Proc. Glykose (im Mittel 37,7), 33,5 bis 45 Proc. Fruktose (im Mittel 39,3), und 0 bis 8 Proc. Rohrzucker (im Mittel 1,4 Proc.), SCHMELEK (C. 99, 537) 35,4 bis 36,0 Proc. Glykose, 36,2 bis 40,0 Proc. Fruktose, und 0,3 bis 4,1 Proc. Rohrzucker; VILLARET (C. 93 b, 614) giebt als Grenzzahlen vieler Beobachtungen 34 bis 56 Proc. Traubenzucker an. Einige sogen. Nadelholzhonige enthielten nach AMTHOR (Z. 11, R. 289) 65,65 bis 71,66 Proc. Invertzucker, 3,07 bis 4,72 Proc. Rohrzucker, und 5,81 bis 6,64 Proc. Dextrine, die aus concentrirter Lösung durch Alkohol fällbar, und etwa 2,5 mal stärker rechtsdrehend als Traubenzucker waren.

Ausser im Honig findet sich Invertzucker auch im sogen. Honigthau, in verschiedenen Mannaarten, zu 1,2 bis 1,8 Proc. in vielen Blättern, z. B. in denen der Rebe, des Pfirsichbaumes, und des wilden Weines (PETIT, C. r. 1873, 981; GORUP-BESANEZ, B. 4, 906), zu 0,1 bis 5,8 Proc. in zahlreichen Wurzel- und Zwiebelgewächsen, Gemüsen, Salatpflanzen, und Küchenkräutern (DAHLEN, L. J. 3, 321 und 723; 4, 613. HEINZE, C. 1903 b, 583), sowie hauptsächlich in den Früchten der obsttragenden Gewächse. Nach FRESENIUS (A. 101, 219), BUIGNET (A. ch. III, 61, 233), TRUCHON und CLAUDE (C. 1901, 964), und ZIUREK, enthalten je 100 Theile der folgenden Früchte, neben gewissen Mengen Rohrzucker (s. diesen), an Invertzucker:

	FRESENIUS	BUIGNET	CLAUDE u. TRUCHON	ZIUREK
Pfirsiche	1,57	1,07	6,19	—
Aprikosen	1,80	2,74	4,20	2,65
Pflaumen	2,12	—	6,44	—
Reineclauden	3,12	4,33	—	8,80
Mirabellen	3,58	3,43	—	6,57
Himbeeren	4,00	5,22	—	—
Brombeeren	4,44	—	—	—
Erdbeeren	5,73	5,86	—	—
Heidelbeeren	5,78	—	—	—
Johannisbeeren	6,10	6,40	6,37	—
Zwetschen	6,26	—	6,78	—
Stachelbeeren	7,15	—	6,93	—

	Fresenius	Buignet	Claude u. Truchon	Ziurek
Rothbirnen	7,45	7,16	8,78	—
Aepfel	8,37	5,82	7,96	—
Sauerkirschen	8,77	—	—	—
Maulbeeren	9,19	—	—	—
Süsskirschen	10,79	8,25	—	11,72
Trauben (Rheingau) . .	14,93	—	—	—
Citronen	—	1,06	—	—
Ananas	—	1,98	—	—
Orangen	—	4,36	—	—
Trauben (Fontainebleau)	—	9,42	—	—
Trauben (Treibhaus) . .	—	17,26	—	—

Nach Kulisch (Z. ang. 1894, 150) sind in je 100 g Fruchtfleisch, neben oft erheblichen Mengen Rohrzucker (s. bei diesem), an Grammen Invertzucker vorhanden:

Grosse frühe Aprikose . . .	1,79	Herrenhäuser Mirabelle . .	6,97
Amsden-Pfirsich	2,05	Erdbeere Roi d'Yvetot . . .	7,16
Pfirsich „Schöne von Douc“	2,14	Stachelbeere Ballon	7,31
Grosse grüne Reineclaude .	5,54	Stachelbeere Maurers Säuerling	7,67
Grosse rothe Kirsch-Johannisbeere	5,75	Himbeere Hornet	7,60
Italienische Zwetsche . . .	5,88	Sommer-Nelkenapfel	8,77
Weisse holländ. Johannisbeere	6,06	Pflaume Kirke	9,42
Heidelbeere	6,28	Schwarze Johannisbeere . .	9,45
Gartenbrombeere	6,46	Grosse braunrothe Knorpelkirsche	11,99
Rother Astrachanapfel . . .	6,84	Bettenburger Glaskirsche .	15,38
Römische Schmalzbirne . .	6,85		

Weitere Bestimmungen betreffen den procentischen Invertzuckergehalt der Früchte nachstehender Pflanzen:

Gurke	0,11— 0,98	(Heinze, a. a. O.).
Melone	0,27— 2,50	(Dahlen, L. J. 4, 629; Bersch, L. V. 44, 473).
Kürbis	0,27— 3,22	(Dahlen, a. a. O.; Babo).
Nüsse, grüne	1,49	(Payen).
Tomate	2,53	(Dahlen, a. a. O.).
Vogelbeere	4,6 — 7,90	(Müller-Thurgau, Chz. 19, 1835).
Aepfel	6,16— 9,28	(Wolff, D. 140, 319; Allen, C. 1902b, 310).
Mandeln, bittere	6,5	(Vogel).
„ süsse	6,6 —13,92	(Payen und Boullay).

Mispel, japan.	6,7	(BORNTRAEGER, Ö. 31, 111).
Birnen	8,2 —10,88	(WOLFF, a. a. O.).
Arbutus unedo	10,31	(BORNTRAEGER, a. a. O.).
Mispel, europ.	11,00—12,00	(BERSCH, a. a. O.; BORNTRAEGER).
Diospyrus lotus	11,25	(BORNTRAEGER).
Cactus opuntia	11,50—15,00	(ROLANTS, Bl. Ass. 16, 1224).
Sorbus domestica	14,42	(BORNTRAEGER).
Diospyrus virgin.	15,40	„
„ Kaki	15,86	„
Kastanie, echte	17,67	(ALBINI).
Wachholder	29.65	(DONATH, D. 208, 300).
Moosbeere, finnische	bedeutend	(STOLLE, Chz. 24, 288).

Nach Analysen von HILGARD (Bl. Ass. 14, 683) sind in californischen Früchten an Invertzucker vorhanden: 7,5 Proc. in Orangen, 12 Proc. in Aprikosen, 13 Proc. in Pfirsichen, 13,5 Proc. in Reineclauden, 16 bis 20 Proc. in Pflaumen, und 19 Proc. in Feigen. In getrocknetem Zustande enthielten: Erdbeeren 23,1 Proc. (STORER, C. 98b, 802), Birnen 29,39 Proc. nebst 4,88 Proc. Rohrzucker (BERTRAM, L. V. 19, 401), Pflaumen 30,59 bis 56,30 Proc. nebst 0,22 Proc. Rohrzucker (FAIST, D. 127, 316; BERTRAM, a. a. O.), und Aepfel 39,71 Proc. nebst 3,90 Proc. Rohrzucker (BERTRAM, a. a. O.).

Eine Anzahl tropischer Früchte untersuchte PRINSEN-GEERLIGS (Chz. 21, 719) mit folgenden Ergebnissen:

Name	Gewicht einer Frucht g	Auf 100 Th. Frucht kommen			Auf 100 Th. Fruchtfleisch kommen			
		Fleisch	Schale	Kern	Gesammtzucker	Glykose	Fruktose	Rohrzucker
Cicca nodiflora	5	80	—	20	1,35	0,33	1,00	—
Flacourtia sapida	6	100	—	—	1,61	0,41	0,70	0,50
Persea gratissima	140	67	8	15	1,72	0,40	0,46	0,86
Psidium Guajava	65	85	12	3	4,16	2,00	0,50	1,66
Artocarpus integrifolia	11 000	26	66	8	4,84	1,14	—	3,70
Citrullus edulis	2 000	59	37	4	4,88	—	2,75	2,13
Mangifera indica acida	200	75	3	22	5,50	—	1,90	3,60
Carica papaya	600	65	10	25	5,50	2,60	2,10	0,85
Spondias mangifera	120	80	2	18	6,46	1,68	1,84	2,94
Jambosa alba	50	100	—	—	6,93	3,20	3,20	0,53
Citrus Aurantium	80	80	20	—	7,06	2,40	1,60	3,06
Tamarindus indica	6	41	30	29	8,32	5,81	2,51	—
Anona squamosa	140	50	38	12	9,50	5,40	3,60	0,50

Name	Gewicht einer Frucht g	Auf 100 Th. Frucht kommen			Auf 100 Th. Fruchtfleisch kommen			
		Fleisch	Schale	Kern	Gesammtzucker	Glykose	Fruktose	Rohrzucker
Averrhoa carambola	80	95	5	—	10,02	5,50	3,70	0,82
Ananassa sativa	300	67	33	—	10,21	1,00	0,60	8,61
Anona reticulata	500	72	22	6	10,42	6,20	4,22	—
Zalacca edulis	30	58	15	10	10,47	—	2,40	8,07
Nephelium lappaceum . . .	20	40	50	5	11,30	2,25	1,25	7,80
Anona muricata	800	75	20	5	11,62	5,05	4,04	2,53
Mangifera indica, dulcis . .	200	67	3	30	11,98	0,62	1,98	9,48
Durio zibethinus	1 500	20	60	20	12,07	1,80	2,20	8,07
Achras sapota	60	85	13	2	12,12	3,70	3,40	7,02
Carcima mangostana	100	28	64	8	13,00	1,00	1,20	10,80
Lansium domesticum . . .	20	51	25	24	14,15	1,67	2,50	9,98
Musa paradisiaca	100	70	30	—	22,01	4,72	3,61	13,68

Es fanden sich ferner, neben oft namhaften Mengen Rohrzucker, an Grammen Invertzucker in 100 g Fruchtsaft:

Pfirsiche	1,96— 3,35	(KULISCH, Z. ang. 1892, 560; TRUCHON und CLAUDE, C. 1901, 964).
Reineclauden	3,02	(KULISCH, a. a. O.).
Heidelbeeren	3,50— 7,00	(OTTO, L. J. 27, 261).
Erdbeeren	4,52— 9,98	(TRUCHON und CLAUDE, a. a. O.).
Johannisbeeren, rothe . .	4,60— 8,20	(KREMLA, Chz. 17, R. 330; KEIM, F. 30, 401).
Orangen	5,39	(MESTRE, C. 91 b, 897).
Mirabellen	6,53	(KULISCH).
Himbeeren	7,14— 8,82	(PABST, Bl. II, 44, 363; CLAUDE und TRUCHON).
Zwetschen	7,40	(KULISCH).
Quitten	7,49	(CLAUDE und TRUCHON).
Kirschen	8,36—15,70	(KREMLA; KEIM; CLAUDE und TRUCHON).
Birnen	8,58	(CLAUDE und TRUCHON).
Johannisbeeren, weisse .	8,74	" " "
Aepfel	10,28	" " "
Granaten	10,50—13,70	(BORNTRAEGER und PARIS, C. 98, 863).
Johannisbeeren, schwarze	11,66	(CLAUDE und TRUCHON).

Der Most von 23 Apfelsorten enthielt nach KULISCH (a. a. O.) in 100 ccm 6,47 bis 11,02 g Invertzucker (neben 0,75 bis 6,27 g

Rohrzucker), nach ALLEN (C. 1902 b, 310) 10,8 bis 18,2 Proc., und der Birnen- und Apfelwein führt 9 bis 15 Proc. und mehr Invertzucker, wobei der Fruktosegehalt meist vorwiegt (BEHREND, C. 93, 328; WEIGERT, C. 93, 328).

Je nach Sorte, Reifezustand und Witterung, nach geographischer Lage des Bodens, sowie nach dem Zeitpunkte der Analyse, unterliegen alle diese Zahlen natürlich grossen Veränderungen, auf die zum Theil bei Besprechung der Entstehung der Zuckerarten in der Pflanze noch weiter zurückzukommen sein wird; ausserdem ist nach ADERHOLD und HEINTZE (Chz. 22, 632) bei der Analyse von Früchten noch der Umstand zu beachten, dass fast stets, namentlich aber zur Zeit der Unreife, gewisse harzartige, in frischem, gelöstem (nicht aber getrocknetem) Zustande stark reducirende Bestandtheile gegenwärtig sind, die zu hohe Werthe für den Invertzuckergehalt ermitteln lassen.

Invertzucker, der aus gleichen oder fast genau gleichen Mengen d-Glykose oder d-Fruktose besteht, findet sich, wie leicht erklärlich, hauptsächlich da vor, wo seine Bildung auf Inversion des Rohrzuckers zurückzuführen ist, z. B. in den Bananen, die ursprünglich nur Rohrzucker enthalten, neben diesem aber bedeutende Mengen eines kräftigen Invertins (RICCIARDI, A. ch. 1883, 286; NIEDERSTAEDT, Chz. 15, R. 218; MIERAU, Chz. 17, 1021). Der reducirende Zucker der Rüben ist nach CLAASSEN (D. Z. 17, 1372) und LINDET (A. a. 1900, 103), der des Maises nach ISTRATI und OETTINGER (C. r. 128, 1040 und 1115), der des Sorghums nach STEWART (J. fabr. 25, 15) und RIFFARD (S. ind. 40, 509), der der Gerste und des Malzes nach LINDET (Bl. Ass. 20, 1223) ursprünglich ebenfalls wirklicher Invertzucker; dasselbe gilt, nach MEISSL (Z. 29, 1040) und HERZFELD (Z. 35, 967) für den, zu 1 bis 10 Proc. und mehr, in vielen Colonial-Zuckern und -Syrupen vorkommenden reducirenden Zucker, dessen Entstehung und Umwandlungen bei Besprechung des Rohrzuckers näher erörtert werden sollen.

Invertzucker, der annähernd gleich viel Traubenzucker und Fruktose enthält, findet sich auch zu 60 bis 73 Procent in den meisten Sorten italienischer, spanischer, griechischer und syrischer Rosinen (BORNTRAEGER, Z. ang. 1892, 361 und Chz. 23, R. 149; CHRISTOMANOS, Ö. 28, 218), in den abgefallenen Blüthen des Mahwabaumes, Bassia latifolia (LIPPMANN, B. 35, 1448), bis zu 20 Proc. in den getrockneten Rosenblättern (FILHOL, J. ph. 44, 134), ferner zuweilen in Weizen, Gerste und Malz, daher auch

in der Bierwürze (O'SULLIVAN, Chz. 9, 1806; AMTHOR, Chz. 15, 1670; DÜLL, Chz. 17, 68; JALOWETZ, Chz. 18, 39; KRÖBER, Chz. 19, R. 329).

Von sehr wechselnder Zusammensetzung ist der reducirende Zucker des Weines; KAYSER (C. 87, 262) fand z. B. in 100 ccm 1,12 bis 19,5 g vor, wobei das Verhältniss von Glykose und Fruktose bald 1 : 1 war, bald zwischen 1 : 1,2 bis 1 : 3,1 schwankte. Im frischen Moste reifer Trauben ist nach BARTH (Chz. 18, R. 227) ebenso viel, in jenem aus überreifen Trauben sogar mehr Fruktose als Traubenzucker enthalten; in 300 Mostproben betrug das Verhältniss von Glykose zu Fruktose im Minimum 1 : 1,05 und im Maximum 1 : 1,09 (Chz. 25, R. 12). KÖNIG und KARSCH (F. 34, 11) ermittelten im frischen Moste ein Verhältniss von Glykose zu Fruktose wie 100 zu 75 bis 84, nach kurzer Vergährung begann jedoch die Menge der letzteren schon zuzunehmen, und betrug schliesslich oft sechsmal mehr als jene der Glykose; ähnliche Verhältnisse ermittelte für spanische Süssweine ROCQUES (C. 1903, 659). Nach GIRARD und LINDET (Bl. Ass. 16, 12) enthalten noch unreife Trauben oft mehr Glykose als Fruktose, mit steigender Reife nähert sich aber das Verhältniss beider Zucker immer mehr 1 : 1, und zugleich concentrirt sich der Invertzucker in der Aussenschicht der Trauben, während vorher, so lange der Saft noch stark sauer reagirt, die Schicht um die Kerne die zuckerreichste ist.

Darstellung. Zur Darstellung des Invertzuckers benutzt man ausschliesslich Rohrzucker, und erst bei Beschreibung dieser Zuckerart wird es möglich sein, Methoden und Verlauf der Inversion, sowie namentlich deren quantitative Gesetze, eingehend zu besprechen, während an dieser Stelle nur einige wichtigere Punkte, sowie die Bereitung gewisser Invertzuckerlösungen zu analytischen Zwecken kurz erörtert werden sollen.

MITSCHERLICH zeigte, wie u. a. aus seinem 1844 erschienenen „Lehrbuche“ (S. 338) zu ersehen ist, schon 1841 bis 1843, dass bereits minimale Mengen anorganischer und auch kräftiger organischer Säuren, z. B. 0,001 Proc. Oxalsäure oder Weinsäure vom Gewichte des Zuckers, genügen, um Zuckerlösungen allmählich bei mittlerer, und rascher bei höherer Temperatur vollständig zu invertiren, während schwächere Säuren, z. B. Essigsäure, überhaupt erst bei höheren Wärmegraden einwirken, am besten bei Siedetemperatur. Auch DUBRUNFAUT war es, nach einer Angabe in seinem Werke „Le sucre“ (Paris 1873; II, 292) seit 1856 bekannt, dass man durch Anwendung ganz geringer Mengen

organischer Säuren, z. B. 0,0001 Proc. Weinsäure vom Gewichte des Zuckers, bei 100° auch Zuckerlösungen minimalen Wassergehaltes völlig, und ohne die früher von SOUBEYRAN beobachteten weitgehenden Zersetzungen invertiren könne, welche letzteren nur vom Uebermaasse der angewandten Säuren, namentlich der mineralischen, herrührten; 1869 theilte er neuerdings Regeln zur Herstellung reiner concentrirter Invertzuckerlösungen mit, unter Anwendung von 0,01 Proc. Weinsäure vom Zuckergewichte bei 100° (C. r. 1869, 1200). Um die nämliche Zeit (1869) liess sich MAUMENÉ die Herstellung eines „künstlichen Honigs“ durch Inversion von Rohrzucker mit kleinen Mengen Schwefelsäure patentiren, doch ist aus seinen Veröffentlichungen (J. fabr. 31, 46; 32, 39) nicht klar zu ersehen, ob er 0,001 bis 0,002 Theile Säure auf die Lösung angewandt hat, also ein bis zwei Kilo Säure auf 1000 Kilo Lösung, oder 0,001 bis 0,002 Säure auf den Zucker der (etwa 20 procentigen) Lösung; in ersterem Falle wären auf 100 Theile Zucker 0,5 bis 1 Proc., im letzteren nur 0,005 bis 0,01 Proc. Säure vorhanden. Zu analytischen Zwecken schreibt MAUMENÉ allerdings ausdrücklich vor, auf 16,2 g Zucker 0,01 g Salzsäure zu nehmen, also auf 100 Theile Zucker 0,062 Proc., und versichert, dass diese geringe Menge hinreiche, um bei 100° rasche und völlige Inversion ohne jede Zersetzung zu bewirken, so dass die Drehung der Lösung von +100° in —44° übergehe; da er aber in einem 1878 entnommenen Patente (Z. 28, 753) wieder die Anwendung von 1 bis 2 Kilo Säure auf 1000 Kilo der 20 procentigen Lösung erörtert (die nachher neutralisirt und eingedampft werden muss), so ist es nicht wahrscheinlich, dass er früher im Grossen mit weitaus geringeren Säurezusätzen gearbeitet habe. Thatsächlich ist auch schon die Säuremenge DUBRUNFAUT's, 0,01 Theile Weinsäure auf 100 Theile Zucker, nur für absolut aschenfreien Zucker und bei sehr langer Kochdauer ausreichend; KLEIN und FRÉCHON (C. r. 104, 511), FLEURY (C. r. 81, 823; A. ch. 1876, 381) und GUBBE (Z. 34, 1345), deren Zuckerlösungen 10, 15 bis 33,5, und 66 Proc. Rohrzucker enthielten, benutzen daher erheblich grössere Procentsätze, die Ersteren 1 Proc. Weinsäure, der Letztere 1 Proc. Oxalsäure auf 100 Theile Zucker. Das Eindampfen von Zuckerlösungen in Gegenwart von 0,25 bis 0,50 Proc. Weinsäure war auch Gegenstand eines 1881 an SACHSENRÖDER und GOTTFRIED ertheilten Patentes, nach dem schon damals betriebsmässig sog. „flüssige Raffinade“ hergestellt wurde, d. i. ein reiner, etwa zur Hälfte invertirter Zuckersyrup.

Auf die Beobachtung, dass der zersetzenden Wirkung der Mineralsäuren auf den Invertzucker nicht nur durch verminderte Concentration der Zuckerlösungen vorgebeugt werden könne, sondern ebenso gut auch (bei jeder beliebigen Concentration) durch Verminderung der Säuremenge, gründet sich das Verfahren von WOHL und KOHLREPP (Ö. 20, 750). Wie diese Forscher nachwiesen, werden selbst 80procentige Lösungen von reinem, d. h. aschenfreiem Rohrzucker, durch 0,01 bis 0,02 Proc. des Zuckers an Salzsäure, durch 0,02 bis 0,03 Proc. Salpetersäure und Bromwasserstoff, 0,03 bis 0,05 Proc. Schwefelsäure, 0,05 bis 0,20 Proc. Flusssäure, 0,15 bis 0,25 Proc. Phosphorsäure, und 0,20 bis 0,40 Proc. schweflige Säure, bei 80 bis 95° C. binnen 30 bis 60 Minuten vollständig und fast ohne weitere Zersetzung des einmal gebildeten Invertzuckers invertirt, ja bei 110° C. lassen sich noch 100 Theile Zucker mittelst 0,01 Proc. Salzsäure und 8 Proc. Wasser binnen 60 Minuten in eine zu mehr als 75 Proc. aus Invertzucker bestehende Paste überführen; diesen Sachverhalt fand auch ECKLEBEN bestätigt (Z. 40, 817), und erhielt auf solche Weise, z. B. durch Eintragen von Rohrzucker in sehr verdünnte heisse Salzsäure ($^1/_{20}$-Normalsäure), unmittelbar concentrirte Invertzuckerlösungen. Derartige Syrupe sind nach WOHL ohne weiteres gebrauchsfähig, da das bei der Neutralisation der Spuren Säure entstehende Kochsalz im Producte belassen werden kann. Bei Verarbeitung von aschenhaltigen Zuckern muss man jedoch die Säuremengen vergrössern, und zwecks praktischer Anwendung haben WOHL und KOLLREPP (a. a. O.) eine Tabelle ausgearbeitet, die für Zuckerlösungen von 40 bis 80 Proc., Temperaturen von 40 bis 110°, und Säuremengen von 0,0025 bis 0,30 Proc., die genaue Zeitdauer der Inversion zu ersehen gestatten. Wie WOHL ausführt (B. 23, 2084), ist die Inversion concentrirter Zuckerlösungen desto vollständiger, und von Producten secundärer Zersetzungen desto freier, je kleiner die angewandte Säuremenge ist, und es giebt für jede Säure eine geringe, aber ganz bestimmte Concentration, in der sie noch 80procentige Zuckerlösung fast völlig und glatt invertirt; schmilzt man z. B. 80 Theile Rohrzucker, 20 Theile Wasser, und 0,004 Theile wasserfreie Salzsäure (d. i. 0,005 Proc. des Zuckers) auf dem siedenden Wasserbade eine Stunde zusammen, so erhält man einen dicken, reinen, völlig farblosen Invertzuckersyrup, der keinerlei Nebenproducte aufweist. Rührt man 10 g dieses Syrupes mit 50 ccm absolutem Alkohol an, dampft auf dem Wasserbade ein, trocknet eine Stunde im

vorgeheizten Trockenschranke bei 90 bis 100°, rührt um, wiederholt dieselbe Behandlung nochmals unter Anwendung von 25 ccm Alkohol, und lässt schliesslich die noch warme Masse über Schwefelsäure in der Luftleere stehen, so gelingt es, den Invertzucker vollständig zu entwässern, und ihn in Gestalt einer schneeweissen, harten, festen Paste zu gewinnen (ZULKOWSKI und PODA, Z. B. 28, 632).

Für die Herstellung von Invertzuckersyrupen ohne Verwendung mineralischer Säuren gab HERZFELD folgende Vorschrift, die für alle weissen Consumzucker des Handels ohne weitere Vorproben anwendbar ist: Man löst 125 g Weinsäure in 25 Litern Wasser, trägt allmählich 100 kg weissen Krystallzucker ein, wobei langsam derartig erwärmt wird, dass die Temperatur binnen einer Stunde bis 103° steigt, und filtrirt den Syrup heiss. Dieser ist ungefärbt, auch ohne Neutralisation consumfähig und sehr wohlschmeckend, muss aber, falls er längere Zeit als klare Flüssigkeit aufbewahrt werden soll, mit einer grösseren Menge Colonialzuckersyrupes oder mit 10 bis 20 Proc. Stärkesyrup versetzt werden; dass aus diesem Grunde sehr viele käufliche Syrupe dieser Art Stärkesyrupe enthalten, ist namentlich bei der Analyse zu beachten, die andernfalls leicht zu ganz unrichtigen Zahlen führt.

Etwa 50procentige wasserklare Invertzuckerlösung lässt sich nach BURKHARD (N. Z. 14, 176) darstellen, indem man 480 g Rohrzucker nebst 100 ccm Schwefelsäure vom specifischen Gewichte 1,25 zu 1000 ccm löst, die Flüssigkeit in ein 50° C. warmes Wasserbad einsetzt und bis auf 68° erwärmt, sofort in Eiswasser abkühlt, und auf das Genaueste mit Baryumcarbonat neutralisirt (da schon der geringste Ueberschuss Färbung und Zersetzung veranlasst); selbstverständlich lässt sich diese Vorschrift auch in grösserem Maassstabe anwenden. — Ungefähr 30procentige Rohrzuckerlösungen kann man nach FOLLENIUS (N. Z. 16, 201) durch Zerstäuben mit Kohlensäure unter vier Atmosphären Druck bei Siedehitze invertiren, und nach TUMMELEY (Z. 39, 745) durch halbstündiges Erhitzen mit 0,5- bis einprocentiger schwefliger Säure, in geschlossenen Gefässen, auf 100°; Lösungen von 16 Proc. Rohrzucker zeigen sich aber, selbst bei Anwendung 0,5procentiger Säure, schon binnen 15 Minuten völlig invertirt. Bei Concentrationen von 15 bis 25 Proc. sind übrigens auch die stärkeren Mineralsäuren mit gutem Erfolge anwendbar, wenn man deren Menge möglichst gering wählt, bei thunlichst niedriger Temperatur arbeitet, jedes unnöthige Erwärmen der sauren Lösung ver-

meidet, sorgfältig neutralisirt, und nur im Vacuum eindickt (HERZFELD, Z. 37, 894); für die industrielle Darstellung des Invertzuckers ist es, um diesen Bedingungen genügen zu können, sehr wichtig, den Zeitpunkt der eingetretenen vollständigen Inversion rasch und genau zu erkennen, und um dies zu ermöglichen, hat HERZFELD (Z. 37, 907) eine Tabelle der maximalen Linksdrehungen verfasst, die für Volumprocente Rohrzucker und nur bei 20° C. gilt, und der folgende Werthe entlehnt sind (unter *A* stehen die Volumprocente Rohrzucker, unter *B* die entsprechenden Mengen Invertzucker, unter *C* die Linksdrehungen in SOLEIL-SCHEIBLER'schen Graden, unter *D* dieselben in Kreisgraden, und unter *E* die specifischen Drehungen $\alpha_D^{20°}$):

A	*B*	*C*	*D*	*E*
10	10,53	12,2	4,22	20,04
11	11,58	13,5	4,65	20,08
12	12,64	14,7	5,08	20,11
13	13,68	16,0	5,52	20,15
14	14,74	17,2	5,95	20,19
15	15,79	18,5	6,39	20,23
16	16,84	19,9	6,83	20,27
17	17,90	21,0	7,27	20.30
18	18,95	22,4	7,71	20,34
19	20,00	23,6	8,15	20,38
20	21,05	24,9	8,60	20,42
21	22,10	26,2	9,04	20,46
22	23,16	27,5	9,49	20,49
23	24,21	28,8	9,94	20,53
24	25,26	30,1	10,39	20,57
25	26,32	31,4	10,58	20,61

Mit 5 Proc. Ameisen- oder Essigsäure 30 Minuten in geschlossenen Gefässen auf 100° erhitzt, geht völlig aschenfreier Rohrzucker ebenfalls in Invertzucker über, dessen hohe Reinheit sich daran erkennen lässt, dass die, aus seiner Drehung berechnete Rotation der Fruktose, genau mit der an dieser krystallisirten Zuckerart beobachteten übereinstimmt (JUNGFLEISCH und GRIMBERT, C. r. 108, 144; S. ind. 35, 13; WEBER und MACPHERSON, Am. 17, 320); setzt man dieser Invertzuckerlösung aber nachträglich noch Salzsäure zu, oder invertirt man mit 5 Proc. Oxalsäure, Schwefelsäure, oder Salzsäure bei 68°, ja mit letzterer selbst in der Kälte, so berechnen sich für die Drehung der Fruk-

tose schon geringere, unter Umständen um mehrere Einheiten zu kleine Werthe, die auf begonnene secundäre Zersetzungen des Invertzuckers hindeuten (JUNGFLEISCH und GRIMBERT, S. ind. 34, 271; Z. 38, 896).

Nach BESEMFELDER (D. Z. 19, 1282) lassen sich concentrirte Invertzuckersyrupe auch vortheilhaft mittelst schwefelsauren Eisens oder schwefelsaurer Thonerde darstellen; reine Zuckerlösungen von 70 Proc. erwärmt man mit 1,5 Proc., unreine mit 2 bis 3 Proc. dieser Salze drei Stunden auf 85°, und neutralisirt dann mit concentrirten Lösungen von Baryum- oder Strontiumaluminat, wobei sich die Sulfate dieser Erdalkalien, nebst Eisen- oder Thonerde-Oxydhydrat, abscheiden.

Die Möglichkeit, Rohrzucker durch längere Einwirkung siedenden Wassers zu invertiren, lässt sich gleichfalls zur Darstellung von Invertzucker verwerthen. Erhält man z. B. einen Theil Zucker mit fünf Theilen Wasser 30 Stunden im Wasserbade bei 98 bis 99° C., oder 16 Stunden im Salzbade bei 106°, so geht er vollständig in reinen Invertzucker über (MAUMENÉ, J. fabr. 31, 46); desgleichen erzielt man durch sechsstündiges Erhitzen neutraler, bis 85 procentiger Zuckerlösung in dicht verschlossenen Gefässen auf 120 bis 125°, helle, völlig neutrale Invertzuckersyrupe, und in Gegenwart geringer Mengen anorganischer Salze oder minimaler Spuren Säure (z. B. 0,01 Proc. Essigsäure) gelingt diese Reaction auch schon bei niedrigerer Temperatur, und verläuft erheblich rascher (ECKLEBEN, Z. 40, 817).

Um verdünnte Invertzuckerlösung zu analytischen Zwecken darzustellen, löst man nach NICOL (F. 14, 177) 1,25 g Rohrzucker in 200 g Wasser, setzt zehn Tropfen Salzsäure vom specifischen Gewichte 1,11 zu, erhitzt 30 Minuten auf 100°, neutralisirt mit Soda, und füllt zu 250 ccm auf; BISHOP empfiehlt (Bl. Ass. 5, 647; Z. 38, 1054), 8 g Zucker in 100 ccm Wasser zu lösen, und mit 0,5 ccm rauchender Salzsäure zehn Minuten im Wasserbade auf 95 bis 100° zu erwärmen; OMEIS räth (C. 89 b, 587) 50 ccm 25 procentiger Zuckerlösung (fünf bis sechs Tropfen rauchender Salzsäure enthaltend) fünf bis sieben Minuten in ein siedendes Wasserbad zu tauchen und etwa zwei Minuten bei 95° C. zu erhalten. Die beste Vorschrift ist aber jedenfalls die von SOXHLET (J. pr. II, 21, 228) gegebene, von MEISSL (Z. 29, 1034) und PREUSS (Z. 38, 722) bewährt gefundene: man löst 9,5 g Rohrzucker in 700 g heissem Wasser, erhitzt mit 100 ccm $^1/_5$-Normalsalzsäure 30 Minuten im Wasserbade auf 100°, kühlt rasch auf

20^0 ab, neutralisirt genau mit tritrirter Natronlauge oder Natriumbicarbonat-Lösung, und füllt auf 1000 oder 2000 ccm auf, wodurch man eine genau ein- oder halbprocentige Lösung erhält. — Sehr zweckmässig ist auch das schon weiter oben erwähnte Verfahren BORNTRAEGER's (Z. ang. 1892, 334; 1893, 600; 1894, 351).

Zwecks optischer Untersuchung stellte zuerst CLERGET (A. ch. III, 26, 175) eine Lösung dar, indem er 16,35 g Rohrzucker mit Wasser zu 100 ccm brachte, 50 ccm davon nebst 5 ccm rauchender Salzsäure vom specifischen Gewichte 1,188 (d. i. 38 Proc.) im kochenden Wasserbade bis auf 68^0 erhitzte, und die Flüssigkeit sofort wieder abkühlte. Nach HERZFELD (Z. 38, 699) und DAMMÜLLER (Z. 38, 742) verfährt man hierbei, um sicher vollständige Inversion zu erzielen, die Zersetzung von Invertzucker aber zu vermeiden, am besten wie folgt: man löst 13,024 g Rohrzucker mit 75 ccm Wasser, fügt 5 ccm Salzsäure vom specifischen Gewichte 1,188 (also von 38 Proc., oder 2,26 g HCl enthaltend) hinzu, bringt den Kolben in die Mitte eines Wasserbades, das in allen seinen Theilen constant die Temperatur von 72 bis 73^0 C. zeigt, wärmt ihn durch entsprechend tiefes Eintauchen und stetes gleichmässiges Umschütteln binnen zwei bis drei Minuten auf 69^0 an und erhält ihn genau hierbei noch fünf Minuten, kühlt sofort ab, und füllt auf 100 ccm auf. Bei peinlicher Befolgung dieser Vorschrift erhält man stets gleichmässige und sichere Resultate, während jede, selbst anscheinend geringe Abweichung bewirken kann, dass entweder Rohrzucker unzersetzt bleibt, oder dass Invertzucker wieder zerstört wird; insbesondere ist aus diesen Gründen, sowie wegen der starken Abhängigkeit der Drehung von der Menge der anwesenden Säure (s. unten), weder verdünntere Salzsäure (z. B. solche von 20 Proc.) noch an deren Stelle Oxalsäure anwendbar, und auch die angegebenen Temperaturgrenzen dürfen durchaus nicht unter- oder überschritten werden (HERZFELD, Z. 40, 194; HERZFELD und KRONE, Z. 41, 689). — Eingehender wird auf die hier angedeuteten Verhältnisse, sowie auf wichtige, sie betreffende Arbeiten, u. a. jene HAMMERSCHMIDT's, bei Besprechung des Rohrzuckers zurückzukommen sein.

2. Zusammensetzung.

Während nach DUBRUNFAUT der reine Invertzucker ausschliesslich ein Gemenge gleicher Theile Glykose und Fruktose ist, wie dies auch von allen anderen Chemikern, die sich später

mit dieser Zuckerart beschäftigten, bestätigt gefunden wurde, sollte er nach MAUMENÉ noch eine dritte Zuckergattung, die Inaktose, enthalten, und zwar in zwei Modificationen, deren erstere Kupferlösung reducirt, die zweite aber nicht. Die Isolirung der Inaktose ist MAUMENÉ nicht gelungen, vielmehr folgert er deren Existenz nur aus gewissen Erscheinungen, die Lösungen von Invertzucker zeigen, und die seiner Ansicht nach eine andere Erklärung ausschliessen; zu diesen gehört hauptsächlich die Thatsache, dass sich beim Krystallisiren einer mit Chlornatrium versetzten Invertzuckerlösung, die aus 500 g Rohrzucker dargestellt war, nur 155 g des Doppelsalzes von Glykose und Chlornatrium ausschieden, während der Theorie nach, bei absolut vollständiger Krystallisation, die vierfache Menge hätte gewonnen werden sollen. Kühlt man ferner, nach MAUMENÉ, eine vollständig invertirte Rohrzuckerlösung durch Eis auf 0° ab, giesst langsam die zur Verbindung mit den Zuckerarten nöthige Menge Kalkmilch zu, und filtrirt in einem Eistrichter mittelst der BUNSEN-schen Pumpe ab, so erhält man eine Lösung und einen Niederschlag, deren Eigenschaften mit den von DUBRUNFAUT angegebenen durchaus nicht übereinstimmen. Die Lösung, die nach DUBRUNFAUT Calciumglykosat enthalten soll, ist rechtsdrehend, giebt aber nach dem Sättigen mit Kohlensäure eine optisch neutrale Flüssigkeit, die im durchfallenden Lichte gelbbraun, im auffallenden blauschwarz ist, Kupferlösung nicht in der Kälte, wohl aber beim Erwärmen mit Wasser, Alkalien, oder Säuren reducirt, und beim Eindampfen einen gummösen, alkalisch reagirenden Rückstand hinterlässt, der linksdrehend ist, und FEHLING'sche Lösung entfärbt; der ausgefällte kohlensaure Kalk ist anfangs weiss, wird aber rasch graublau, und zuletzt intensiv blau. Der Niederschlag, nach DUBRUNFAUT Calciumfruktosat, ist in kaltem Wasser löslich, und liefert, mit Kohlensäure zerlegt, weissen kohlensauren Kalk, und eine farblose, nicht süsse Lösung, die optisch-inactiv ist, durch Silbernitrat und Bleiessig gefällt wird, Kupferlösung auch beim Kochen mit Salzsäure nur schwach reducirt, und beim Eindampfen einen rechtsdrehenden, reducirenden, stark alkalisch reagirenden Syrup ergiebt.

Später (C. r. 100, 1505; 101, 695; J. fabr. 27, 29; 30, 8 und 13) hat MAUMENÉ seine Ansichten dahin abgeändert, dass bei der Inversion des Rohrzuckers folgende Zuckerarten, alle von der Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$, entstehen sollen: 1. Traubenzucker; 2. Fruktose; 3. ein Zucker ohne Drehungsvermögen „Inaktose“,

der nicht gährungsfähig, aber reducirend ist; 4. eine Modification dieser Inaktose, die nach längerer Behandlung mit verdünnten Säuren in Gährung überzugehen vermag, jedoch nicht oder kaum reducirend wirkt. Vom gesammten Invertzucker soll der Traubenzucker $^2/_{14}$, die Fruktose $^5/_{14}$, und die Inaktose (in beiden Formen) $^7/_{14}$ betragen, und den drei letzten Zuckern wird die Fähigkeit zugeschrieben, sich allmählich in Traubenzucker zu verwandeln, wobei krystallisirende rechtsdrehende Zwischenproducte ($\alpha_D + 32$ bis 34^0) entstehen sollen.

Abgesehen von einigen unzureichenden, und selbst näherer Aufklärung bedürftigen Angaben von Bock (Ö. 19, 194) und Rotondi (C. 88, 236), — die alleinige Entstehung von Glykose bei der Inversion des Rohrzuckers, und den vermeintlichen Uebergang von Glykose in Fruktose betreffend, — haben Maumené's merkwürdige Resultate bisher von keiner Seite die geringste Bestätigung erhalten; namentlich ist Niemand im Stande gewesen, im ursprünglichen Invertzucker die nicht reducirende und theilweise sogar gährungsunfähige Inaktose aufzufinden, deren Vorhandensein im Betrage von 50 Proc. schon zu der zweifellos vollkommenen Vergährbarkeit reinen Rohrzuckers und Invertzuckers in unlöslichem Widerspruche stünde; auch z. B. in allmählich ganz von selbst bis zu etwa einem Drittel invertirtem Colonialzucker, der die günstigste Gelegenheit zu ihrer Entstehung böte, ist vergeblich nach ihr gesucht worden (Lippmann, B. 25, 3217). Es lässt sich daher kaum bezweifeln, dass die Schlüsse, die Maumené aus seinen höchst umfangreichen Versuchsreihen gezogen hat, zu einem grossen Theile unrichtig sind, und dass er offenbar in vielen Fällen nicht Invertzucker selbst in der Hand gehabt haben muss, sondern seine Zersetzungsproducte oder seine Umwandlungsproducte durch Säuren oder durch Kalk, z. B. Glutose (s. unten). Besonders bestätigend ist in dieser Hinsicht u. a. die graublaue und zuletzt blaue Färbung der Calciumsalze; denn Lippmann beobachtete diese höchst auffällige Erscheinung bei der Entzuckerung stark invertirter Melassen mittelst eines Kalkverfahrens (B. 26, 3059), und Winter (Z. 37, 796) in ähnlicher Weise bei der langsamen Selbstzersetzung des Bleifruktosates; vielleicht sind hier analoge Vorgänge anzunehmen, wie bei der Zersetzung der Aceton-Oxalsäure $C_5H_4O_3$, oder $CH_3.CO.CH_2.CO.COOH$, die nach Claisen (B. 24, 128) zu tief blauvioletten Producten, vermuthlich Chinonderivaten, führt.

Jedenfalls liegt also kein ausreichender Grund dafür vor,

andere ursprüngliche Bestandtheile des Invertzuckers anzunehmen, als Traubenzucker und Fruktose, um so mehr, als auch MAUMENÉ (C. r. 89, 1139) selbst zugiebt, dass man bisweilen, bei genauer Befolgung von DUBRUNFAUT's Vorschriften (namentlich betreffs der Temperatur), diese Zuckerarten aus dem Invertzucker darstellen könne; dass sie aber dann keine constante Drehung besitzen, und dass insbesondere die Rotation des Traubenzuckers schon unterhalb 100° C. verschwinden soll, haben andere Beobachter auch nicht bestätigt gefunden.

Für die Richtigkeit der DUBRUNFAUT'schen Auffassung spricht die Thatsache, dass man durch Auflösen gleicher Theile Traubenzucker und Fruktose in Wasser eine Lösung erhält, die mit einer gewöhnlichen Invertzuckerlösung in allen Beziehungen vollkommen übereinstimmt (LIPPMANN, B. 14, 1511; Z. 31, 669). Dies haben, unter Benutzung reinster krystallisirter Zucker, HÖNIG und JESSER (M. 9, 576; Z. 38, 1027), JUNGFLEISCH und GRIMBERT (Chz. 13, 782), OST (B. 23, 3008 und 24, 1626), und WOHL (B. 23, 2090), sowohl für das Drehungs-, als auch für das Reductionsvermögen bestätigt gefunden, während das abweichende Resultat WINTER's (Z. 37, 796) nur neuerdings bezeugt, dass das, von ihm anfänglich als Fruktose angesehene krystallisirte Product, keine solche gewesen sein kann. Auch geht aus den kryoskopischen Untersuchungen von RAOULT (C. r. 94, 1507) sowie von BROWN und MORRIS (N. 57, 196) hervor, dass das Molecül $C_{12}H_{22}O_{11}$ des Rohrzuckers bei der Inversion durch Säuren oder Invertin wirklich in zwei Molecüle $C_6H_{12}O_6$ zerfällt; desgleichen erhielt MAQUENNE (C. r. 112, 799) bei seiner Osazon-Methode aus invertirtem Rohrzucker genau jene Menge Osazon, die sich für ein Gemisch gleicher Theile d-Glykose und d-Fruktose berechnet.

3. Physikalische Eigenschaften.

Der reine Invertzucker bildet zunächst einen farblosen Syrup, der nach BOUCHARDAT (J. ph. II, 21, 625) süsser, nach HERZFELD (Z. 37, 895) zwar nicht süsser, aber specifisch angenehmer als Rohrzucker schmeckt, und sich im Dunkeln beliebig lange ohne Veränderung aufbewahren lässt, dem Lichte ausgesetzt jedoch, dem Grade der Bestrahlung entsprechend, Glykose in krystallisirter Form abscheidet (SCHEIBLER, D. 169, 379).

Durch allmähliches vorsichtiges Erwärmen reinen Invertzuckersyrupes auf dem Wasserbade, bis kein Wasser mehr ent-

wich, erhielt MITSCHERLICH 1841 eine feste trockene Masse von der Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$, die, an feuchter Luft liegend, oder auf Zusatz von etwas Wasser, einen Theil der Glykose auskrystallisiren liess. Auf den festen Invertzucker von ZULKOWSKI und PODA (Z. B. 28, 632) ist schon weiter oben hingewiesen worden. Auch nach WIECHMANN (Chz. 16, R. 227; S. C. 28, 412) gestehen concentrirte Lösungen (von 58 bis 91 Proc.), besonders leicht solche von schwach saurer Reaction, bei längerem Aufbewahren im Lichte oft vollständig, und scheiden Krystalle ab, die, neben Resten Rohrzucker und einigen Procenten Wasser, Glykose und Fruktose im ungefähren, zuweilen sogar in fast genauen Verhältnissen 1 : 1 enthalten, demnach als krystallisirter Invertzucker anzusehen sind; bei 50° wird die weisse Krystallmasse etwas, bei 60,5° völlig verflüssigt, und vermag dann nicht wieder feste Form anzunehmen. Anscheinend gewann PÉLIGOT schon 1838 Nädelchen reinen Invertzuckers; grosse, feste, durchsichtige, spiegelklare Stücke, die wasserfrei waren, in festem Zustande kein Drehungsvermögen zeigten, und im Wassertrockenschranke unverändert bis 100° erwärmt werden konnten, beobachtete aber erst LIPPMANN als Abscheidung aus einem weingeistigen Extracte der Mahwa-Blüthen (B. 35, 1449).

Der Invertzucker, dessen Formel $C_6H_{12}O_6$, und dessen Moleculargrösse $2\,C_6H_{12}O_6$ ist (RAOULT, C. r. 94, 1517; BROWN und MORRIS, N. 57, 196), löst sich leicht in Wasser und Weingeist, schwer in kaltem Alkohol, und gar nicht in Aether. Das specifische Gewicht der wässerigen Lösungen bestimmten CHANCEL (C. r. 74, 379), sowie BURKHARD (N. Z. 14, 176) bei 0°, HERZFELD (Z. 37, 912) bei 17,5° gegen Wasser von 4°; ihren Tabellen sind folgende Zahlen entlehnt:

Proc. Invertzucker	Specifisches Gewicht nach:		
	CHANCEL	BURKHARD	HERZFELD
0	1,0000	—	—
1	1,0041	—	—
2	1,0082	—	—
3	1,0123	—	—
4	1,0164	—	—
5	1,0206	1,0210	—
6	1,0248	—	—
7	1,0290	—	—
8	1,0332	—	—

Proc. Invertzucker	Specifisches Gewicht nach:		
	CHANCEL	BURKHARD	HERZFELD
9	1,0374	—	—
10	1,0417	1,0425	1,039 01
10,5	—	—	1,041 09
11	1,0460	—	1,043 16
11,5	—	—	1,045 27
12	1,0503	—	1,047 37
12,5	—	—	1,049 49
13	1,0546	—	1,051 60
13,5	—	—	1,053 74
14	1,0590	—	1,055 88
14,5	—	—	1,058 02
15	1,0634	1,0640	1,060 18
15,5	—	—	1,062 35
16	1,0678	—	1,064 53
16,5	—	—	1,066 71
17	1,0722	—	1,068 89
17,2	—	1,0738	—
17,5	—	—	1,071 09
18	1,0766	—	1,073 30
18,5	—	—	1,075 51
19	1,0811	—	1,077 72
19,5	—	—	1,079 95
20	1,0856	1,0860	1,082 18
20,5	—	—	1,084 41
21	1,0911	—	1,086 65
21,5	—	—	1,088 89
22	1,0947	—	1,091 14
22,5	—	—	1,093 39
23	1,0993	—	1,095 66
23,5	—	—	1,097 92
24	1,1039	—	1,100 19
24,5	—	—	1,102 46
25	1,1086	1,1080	1,104 74
25,5	—	—	1,107 02
26	—	—	1,109 30
26,5	—	—	1,111 58
27	—	—	1,114 33
27,5	—	—	1,116 16
30	—	1,1300	—
35	—	1,1520	—
40	—	1,1710	—
45	—	1,1965	—
50	—	1,2190	—
50,5	—	1,2212	—

Als allgemeine Gleichung hat man nach HERZFELD, innerhalb der von ihm eingehaltenen Grenzen:

$d = 1 + 0{,}003\,629\,9\ p + 0{,}000\,030\,187\ p^2 - 0{,}000\,000\,312\,08\ p^3$.

Die von HERZFELD und CHANCEL beobachteten specifischen Gewichte sind grösser als die von gleichprocentigen Rohrzuckerlösungen, — eine Erscheinung, die schon 1859 GERLACH sowie TISSIER auffiel, und die auch LÉVY bestätigte (Bl. Ass. 21, 274); bei den von BURKHARD untersuchten höheren Concentrationen ist dies aber nicht der Fall. Nach HERZFELD's Ansicht dürften die von CHANCEL angegebenen Werthe genauer sein, als die von ihm selbst mit Hülfe eines vermuthlich nicht ganz ebenso reinen Materiales aufgestellten.

Annähernde Formeln für die Beziehungen zwischen den specifischen Gewichten und den Trockensubstanz-Gehalten von Invertzuckerlösungen ermittelten BROWN und MORRIS (C. 97, 584 und 973).

Betreffs der sogenannten „sauren Natur" der Invertzucker-Lösungen ist auf das hinsichtlich der Glykose und Fruktose Gesagte zu verweisen.

Optisches Verhalten. Als specifisches Drehungsvermögen des Invertzuckers in wässeriger Lösung fand 1841 MITSCHERLICH $\alpha_D = -21{,}33^0$, DUBRUNFAUT (C. r. 42, 901) bei 14° $\alpha_j = -26{,}65^0$, ALLEN (N. 42, 177) bei 15° $\alpha_j = -25{,}60^0$, O'SULLIVAN an einem mittelst Invertin dargestellten Präparate bei $c = 3{,}85$ und $t = 15{,}5^0$, $\alpha_j = -24{,}50$, ferner KANONNIKOFF (C. 91 b, 851) bei 20° $\alpha_D = -20{,}57^0$, HORSIN-DÉON (Z. fabr. 20, 37) bei 15° $\alpha_D = -21{,}52^0$, TUCHSCHMID (J. pr. II. 2, 235; Z. 20, 649) für $c = 17{,}21$ und $t = 0^0$ $\alpha_D = -27{,}90^0$, und BURKHARD (N. Z. 14, 176) für $c = 17{,}21$ und $t = 0^0$ $\alpha_D = -27{,}62^0$. Diese Zahlen sind jedoch, auch abgesehen von der Verschiedenheit der Ausgangsmaterialien, nicht unter einander vergleichbar, weil das Drehungsvermögen, wie schon MITSCHERLICH, sowie später DUBRUNFAUT wahrnahmen, sowohl von der Concentration, als auch von der Temperatur in hohem Grade abhängig ist. Mit steigender Temperatur beobachtete DUBRUNFAUT eine rasche Abnahme, so dass bei 52° C. α_j nur mehr $-13{,}33^0$ betrug; LIPPMANN (B. 13, 1823; Ö. 9, 222) fand für $c = 17{,}21$ (entsprechend 16,38 g Rohrzucker):

bei 0° C.:	0	10	20	30	40
$\alpha_D =$	−27,9	−24,5	−21,4	−18,0	−15,2
bei 0° C.:	50	60	70	80	
$\alpha_D =$	−12,0	−8,5	−5,8	−2,0,	

und diese Zahlen stimmen fast vollkommen mit denjenigen überein, die sich mittelst der von TUCHSCHMID aus seinen Versuchen abgeleiteten Formel $\alpha_D^t = -(27{,}9 - 0{,}32\,t)$ berechnen, der gemäss für $c = 17{,}21$ je 1° C. die Drehung um 0,22° vermindert. Da die Abnahme der Rotation bei steigender Temperatur eine stetige ist, so lässt sich nach MITSCHERLICH voraussehen, dass bei Erreichung eines gewissen Wärmepunktes die Drehung völlig verschwinden muss; nach RICKETTS ist dies bei 91,7°, nach DUBRUNFAUT bei 90°, nach LANDOLT, REICHARDT und BITTMANN (Z. 32, 776), CASAMAJOR (N. 44, 219), und WILEY (Am. 18, 81) bei 88°, nach LIPPMANN bei 87,8°, nach WOLF (Ö. 15, 331) bei 87,6°, und nach TUCHSCHMID bei 87,3° der Fall. Bei noch weiterer Erwärmung soll nach MITSCHERLICH Rechtsdrehung eintreten, deren Betrag jedoch nicht festgestellt ist. Vermuthlich entstehen hierbei rechtsdrehende Entwässerungsproducte, wie dies in erhöhtem Maasse in concentrirten Lösungen der Fall ist (DEGENER, Z. 36, 345): durch sehr starkes Einkochen reinen Invertzuckers auf dem Wasserbade und an offener Luft, aber auch durch Concentriren im Vacuum bei 120 bis 130°, erhält man nämlich Syrupe von erheblicher Rechtsdrehung, die beim Verdünnen abnimmt und in Linksdrehung übergeht, von eigenthümlichen Multirotations-Erscheinungen begleitet ist (das Drehungsvermögen zeigt sich nämlich nach dem Aufkochen um fast die Hälfte grösser), und durch Bleiessigzusatz bedeutend erhöht wird. Durch längeres Kochen solcher Syrupe mit Wasser oder durch wochenlanges Stehen werden sie nicht oder nur wenig verändert, dagegen lässt sich durch Behandlung mit verdünnten Säuren in der Kälte das ursprüngliche Drehungsvermögen meistens vollständig wieder herstellen (HERZFELD, Z. 37, 911).

In wissenschaftlich genauer Weise wurde der Einfluss von Temperatur und Concentration auf das Drehungsvermögen des Invertzuckers zuerst von GUBBE untersucht (Z. 34, 1345). Der Einfluss der Temperatur wurde vom Wassergehalte der Lösung unabhängig befunden, so dass die specifische Drehung des wasserfreien Invertzuckers beträgt: zwischen $t = 0$ bis 30°:

$$\alpha_D^t = -23{,}305 + 0{,}30406\ (t - 20) + 0{,}001654\ (t - 20)^2,$$

und zwischen $t = 20$ bis 100°:

$$\alpha_D^t = -23{,}305 + 0{,}32464\ (t - 20) + 0{,}0002105\ (t - 20)^2.$$

Der Einfluss der Concentration wurde zunächst an Lösungen ermittelt, die auf je 100 Theile Invertzucker etwa einen Theil

freie Oxalsäure enthielten, wobei die Fehler in Folge der secundären, mit steigender Concentration merklich wachsenden Zersetzungen durch besondere Versuchsreihen bestimmt waren, und daher corrigirt werden konnten; für den Wassergehalt $q = 32$ bis 91 fand sich hierbei:

$$\alpha_D^{20} = -23{,}305 + 0{,}01648\,q + 0{,}000221\,q^2.$$

Weitere Versuchsreihen mit reiner Invertzuckerlösung ergaben:

$$\alpha_D^{20} = -23{,}305 + 0{,}01612\,q + 0{,}00022391\,q^2,$$

sowie für die Concentration $c = 0$ bis 35

$$\alpha_D^{20} = -(19{,}657 + 0{,}03611\,c).$$

Aus Beobachtungen HAMMERSCHMIDT's (Z. 41, 157) berechnet sich für $c = 1$ bis 14 und $t = 20^0$: $\alpha_D^{20} = -20{,}07 - 0{,}041\,c$.

Für den gewichtsprocentischen Invertzuckergehalt p hat man nach LANDOLT (B. 18, 2107; 21, 191) bei $p = 0$ bis 68:

$$\alpha_D^{20} = -19{,}447 - 0{,}06068\,p + 0{,}000221\,p^2,$$

und nach OST (B. 24, 1636; Z. 42, 47) für $p = 2$ bis 30,

$$\alpha_{20}^{D} = -(19{,}82 - 0{,}04\,p).$$

Ferner beobachtete BORNTRAEGER direct (Z. ang. 1889, 481; Z. 40, 282):

für $p =$	5	10	15	20	25
$\alpha_D^{20} =$	− 19,75	− 20,04	− 20,32	− 20,58	− 20,84
für $p =$	30	40	50	60	
$\alpha_D^{20} =$	− 21,08	− 21,53	− 21,94	− 22,30.	

Endlich ermittelte noch BURKRARD (N. Z. 14, 176) für $t = 0^0$:

$$\alpha_D^0 = 27{,}19 - 0{,}004995\,p + 0{,}002391\,p^2, \text{ und}$$
$$\alpha_D^0 = 50{,}6020 - 0{,}483385\,q + 0{,}002391\,q^2,$$

woraus sich, für $p = 100$ oder $q = 0$, $\alpha_D^0 = -50{,}602$ berechnet. Wie man sieht, stimmen die verschiedenen Formeln nicht überein, und eine neuerliche Prüfung unter Berücksichtigung der Fehlerquellen, die in den wechselnden Versuchsbedingungen liegen, bleibt wünschenswerth.

Bei allen polarimetrischen Untersuchungen von Invertzuckerlösungen hat man nach GUBBE (a. a. O.) zu beachten, dass die Inversion wo möglich von vornherein bei der nämlichen Concentration geschehen soll, bei der nachher die Polarisation erfolgt; hat man nämlich höhere Concentrationen eingehalten, und verdünnt nachträglich, so erhält man bei sofortiger Beobachtung stets zu niedrige Drehungen, und die richtigen Ablenkungen

werden erst nach mehreren Stunden, zuweilen sogar erst nach mehreren Tagen erreicht. So z. B. fand TUMMELEY (Z. 39, 747) für eine mit schwefliger Säure invertirte Rohrzuckerlösung von $c = 16$, sogleich nach dem Abkühlen $-11{,}8^0$, nach drei Stunden $-17{,}10^0$, und erst nach 24 Stunden $-19{,}7^0$; ähnliche Beobachtungen machte auch BORNTRAEGER (Z. 40, 293; F. 1898, 148), und bemerkte hierbei, dass die Concentration $c = 30$ diejenige sei, von der ab beim Verdünnen die Abnahme der Drehung jener der Concentration am genauesten proportional ist. Verdünnt man Lösungen von grösserem Gehalte an Säuren (Salzsäure, Oxalsäure), so wird die richtige Drehung schon erheblich früher, meist schon nach einer Stunde, erreicht (GUBBE, a. a. O.; BORNTRAEGER Z. 40, 877). Durch Erwärmen vermochte GUBBE unter keiner Bedingung die endgültige Ablenkung sogleich zu erhalten, und auch BURKHARD (N. Z. 14, 176) bestätigte, dass das Fallen oder Anwachsen der Linksdrehung viel langsamer von statten geht, als das Zu- oder Abnehmen der Temperatur, so dass bei Veränderungen der letzteren, und zwar auch bei wiederholtem Anwärmen und Abkühlen der nämlichen Lösung, die constanten Drehungen erst nach ein bis anderthalb Stunden einzutreten pflegen. Nach BORNTRAEGER (Z. 40, 293) und PALMAER (Z. Ph. 22, 497) spielt bei diesen Erscheinungen die Birotation des Traubenzuckers eine Rolle; bereits WINTER (Z. 37, 796) wies nach, dass sich diese beim Auflösen von Gemischen gleicher Theile Glykose und Fruktose deutlich zu erkennen giebt, indem anfangs Rechtsdrehung vorhanden ist, sodann unter allmählicher Abnahme der Rotation optische Neutralität eintritt, und erst hierauf Linksdrehung bemerklich wird, die aber erst nach 48 Stunden ihr Maximum erreicht.

Ausser dem Einflusse der Temperatur und Concentration untersuchte GUBBE (a. a. O.) auch jenen der Säure; dass nämlich deren Natur, ebenso wie die Zeit der Einwirkung und die Höhe der Erwärmung, von erheblichem Einflusse sei, hatten bereits BIOT (C. r. 15, 529 und 17, 757) und DUBRUNFAUT (C. r. 23, 38) bemerkt, und durch beginnende Zersetzung der Fruktose oder des Invertzuckers erklärt, und LANDOLT (Z. 34, 734), sowie JUNGFLEISCH und GRIMBERT (C. r. 108, 144), fanden deren Angaben bestätigt. GUBBE erwärmte zehn Theile Invertzuckerlösung mit 100 Theilen Wasser und wechselnden Mengen 7,92 procentiger Schwefelsäure, 8,03 procentiger Salzsäure, und 5 procentiger wasserfreier Oxalsäure auf dem Wasserbade bei 60^0 bis zum Eintreten

der maximalen Linksdrehung, wobei Bedingungen innegehalten wurden, die Zersetzungen (die sich nicht immer durch Bräunung kenntlich machen) nachweislich ausschlossen, und selbst 70 procentige Zuckerlösungen mit Oxalsäure völlig zu invertiren gestatteten. Bezeichnet man mit s die auf das Verhältniss von 10 Theilen Invertzucker zu 100 Theilen Wasser berechnete Säuremenge, so hat man für H_2SO_4, bei $s = 0$ bis 5: $\alpha_D = -(19{,}982 + 0{,}16979\,s)$, und für HCl, bei $s = 0$ bis 3: $\alpha_D = -(19{,}995 + 0{,}32621\,s)$, also in beiden Fällen eine innerhalb der angegebenen Grenzen der Säuremengen proportionale Erhöhung der Rotation, während für Oxalsäure keine Veränderung beobachtet werden konnte.

Eine Erhöhung des Drehungsvermögens durch Salzsäure beobachteten auch SPOHR (J. pr. II, 32, 33; Z. 36, 279), WOHL (B. 23, 3008), und OST (B. 24, 1636; Z. 42, 47); eine nach SOXHLET's Vorschrift invertirte Lösung zeigte, statt $\alpha_D^{20} = -19{,}20^0$, $\alpha_D^{20} = -19{,}25$ bis $-19{,}50^0$, eine nach HERZFELD's Angaben dargestellte, statt $\alpha_D^{20} = -20{,}28^0$, $\alpha_D^{20} = -20{,}63$ bis $-20{,}76^0$. Nach HAMMERSCHMIDT (Z. 40, 465; 41, 157) betrug bei 20° C. die Drehung einer Lösung von 26,048 bezw. 13,024 g Rohrzucker in 100 ccm Wasser, nach der bei 50° ausgeführten Inversion mit 5, 10, 15 und 20 ccm rauchender Salzsäure: —34, —35,04, —35,95, —36,80°, bezw. —16,50, —17,06, —17,58, —18,02°, die Rotation erhöhte sich also mit steigender Salzsäuremenge ganz bedeutend; ebenso ergab eine mit 5 ccm Salzsäure bei 50° C. invertirte Lösung von 13,024 g Rohrzucker in 100 ccm Wasser die Drehung —16,50°, falls man aber (vor dem Auffüllen zu 100 ccm) noch nachträglich 5, 10 und 15 weitere ccm Salzsäure zusetzte, —17,10, —17,65 und —18,10°. Aehnliche Differenzen beobachteten WEBER und MACPHERSON (S. C. 29, 241). Analog der Salzsäure wirkt auch Schwefelsäure; die Drehung mittelst Invertins und mittelst Schwefelsäure in der Kälte dargestellten Invertzuckers betrug z. B. nach O'SULLIVAN $\alpha_D^{15} = -24{,}5$ und $\alpha_D^{15} = -26{,}4$ bis 27,7; bei der Inversion mit schwefliger Säure fand TUMMELEY (Z. 39, 746) statt $\alpha_D^{20} = -19{,}8^0$, $\alpha_D^{20} = -19{,}9$ bis $20{,}1^0$.

Oxalsäure erwies sich, wie bei den Versuchen GUBBE's, so auch bei jenen OST's (a. a. O.) indifferent, während WOHL (a. a. O.), sowie HAMMERSCHMIDT (Z. 41, 157) für Oxalsäure und Citronensäure ebenfalls eine geringe Erhöhung, für andere organische Säuren aber eine Verminderung der Rotation feststellten. OST sah das Drehungsvermögen $\alpha_D^{20} = -20{,}3^0$ schon bei Zusatz von

Essigsäure in der Kälte auf $\alpha_D^{20} = -19{,}77^0$, und bei einstündigem Erwärmen bis auf $\alpha_D^{20} = -19{,}19^0$ zurückgehen, und ähnliche Werthe ermittelten auch WEBER und MACPHERSON (Am. 17, 320); die bestimmte Angabe von JUNGFLEISCH und GRIMBERT (C. r. 108, 144), dass selbst 5 Proc. Essig- oder Ameisensäure die Drehung des Invertzuckers in keiner Weise veränderten, lässt sich mit diesen Beobachtungen nicht vereinen.

Einer Vermuthung GUBBE's entsprechend, zeigte WOHL (Z. 38, 763), dass die Wirkungen der Mengenverhältnisse zwischen Zucker und Säure, sowie zwischen Zucker und Wasser, sich selbst wieder gegenseitig beeinflussen, indem nach geschehener Inversion mit abnehmendem Zuckergehalte der Einfluss der Verdünnung auf die Rotation des Invertzuckers jenen des wachsenden Säureüberschusses bei Weitem überwiegt. Invertirt man z. B. Lösungen von 13,024, 10,0, 6,512, 5,0, und 3,256 g Rohrzucker genau nach HERZFELD's Vorschrift, also stets mit 5 ccm rauchender Salzsäure, so findet man im 200 mm-Rohre bei 20° C., unter sonst genau gleichen Umständen, die Linksdrehungen —16,34, —12,40, —7,92, —6,01 und 3,80°.

Was den Einfluss der Basen auf die Rotation anbelangt, so beobachtete JODIN (C. r. 58, 613), dass Kalk diese stark vermindert, und DUBRUNFAUT glaubte wahrzunehmen, dass man bei Neutralisation der invertirten Lösung mit Kalk oder Magnesia stets geringere Drehungen erhalte, als wenn man Soda anwende; nach BORNTRAEGER (Z. 40, 904) trifft dies aber, falls man jede Erwärmung vermeidet, nicht zu, und es hat sich daher in den obigen Fällen vielleicht um beginnende Zersetzungen des Invertzuckers gehandelt. Im Allgemeinen erhöhen, nach SPOHR (J. pr. II, 32, 33 und Z. 36, 279), WOLF (Z. 38, 763), STROHMER und CECH (Ö. 17, 747), HAMMERSCHMIDT (Z. 41, 157), sowie WEBER und MACPHERSON (a. a. O.), Neutralsalze die Linksdrehung des Invertzuckers in schwach saurer Lösung bedeutend, nämlich etwa zweimal mehr als die äquivalente Menge freier Salzsäure, — bei einem Gehalte von 20 Proc. Salz aber unter Umständen selbst bis zum Doppelten des ursprünglichen Betrages. Aber auch weit geringere Procentsätze von Salzen, wie sie z. B. bei der optischen Analyse von Zuckerfabriks-Producten vorzukommen pflegen steigern die Drehungen schon um mehrere Grade, wie dies WOHL (Z. 38, 785), STIFT (Ö. 20, 458), HERLES (Z. B. 14, 343; Z. 40, 986), und BORNTRAEGER (F. 37, 169) für die Sulfate und Nitrate der Alkalien, und für Gemische dieser mit Chloralkalien und Natrium-

acetat nachwiesen; wachsende Zusätze von Alkalicarbonaten wirken ebenso, so z. B. wurde eine bei 20° C. beobachtete Linksdrehung von —17,5° durch Soda (unter sonst gleichen Umständen) auf —21,0°, ja auf —24° erhöht (REICHARDT und BITTMANN, Z. 32, 764). Die beim Neutralisiren der invertirten salzsauren Lösung mit Kali, Natron, Soda, Kalk, Baryt und Magnesia entstehenden Chloride vermehren die Drehung (falls Zersetzungen durch Erwärmen gänzlich vermieden wurden) alle in fast gleichem Grade, nämlich etwas mehr als die äquivalente Salzsäuremenge; eine Lösung z. B. von —16,40° Drehung bei 20° C. zeigte nach der Neutralisation, und mit Essigsäure ganz schwach angesäuert, stets —16,9 bis —17° (BORNTRAEGER, Z. ang. 1889, 542; Z. 40, 904).

Nach TOMARTSCHENKO (Dissert. 1901) wird die Drehung einer Lösung, die im Liter 9 g Invertzucker (entsprechend 8,55 g oder $^1/_4$ Mol. Rohrzucker) enthält, und die $\alpha_D^{18} = -21{,}05°$ beträgt, durch steigende Zusätze von Lithium-, Natrium- und Kalium-Chlorid in umgekehrtem Verhältnisse zum Dissociationsgrade dieser Salze erhöht, doch tritt die Beziehung nicht klar und eindeutig hervor, weil die Zunahme der Rotation auch dem sinkenden Moleculargewichte parallel geht:

	Zusatz $^1/_{10}$ Mol.	Zunahme	Zusatz $^1/_4$ Mol.	Zunahme	Zusatz $^1/_2$ Mol.	Zunahme
Li Cl	$\alpha_D = -22{,}62°$	1,54°	$\alpha_D = -23{,}15°$	2,07°	$\alpha_D = -23{,}90°$	2,82°
Na Cl	$\alpha_D = -22{,}28°$	1,20°	$\alpha_D = -22{,}82°$	1,74°	$\alpha_D = -23{,}64°$	2,56°
K Cl	$\alpha_D = -22{,}08°$	0,98°	$\alpha_D = -22{,}56°$	1,48°	$\alpha_D = -23{,}22°$	2,14°

Chlorblei und Bleinitrat verändern die Rotation des Invertzuckers nicht (WOLF, Ö. 17, 276; KOYDL, Z. B. 21, 659), Chlorzink vermindert sie merklich (LINDET, Bl. Ass. 8, 10), vermuthlich in Folge zersetzender Wirkung. Völlig indifferent sind Natriumphosphat Na_2HPO_4 (BORNTRAEGER, F. 37, 169) und die Alkali-Acetate (HERZFELD, Z. 38, 699; WOHL, Z. 38, 763; HAMMERSCHMIDT, Z. 41, 157; PELLET und PASQUIER, J. fabr. 18, 33; STROHMER und CECH, Ö. 17, 747); eine Verminderung der Drehung können diese nur veranlassen, wenn sie schon vor der Inversion in grösserer Menge anwesend sind, und dadurch einen Theil der Salzsäure unwirksam machen (TREVOR, Z. Ph. 10, 331; HERLES, Z. B. 13, 559). Bleiacetat (Bleizucker), oder Bleiessig nebst freier Essigsäure, sind ohne Einfluss auf die Rotation (BAUMANN, Z. 39, 941; EDSON, Z. 40, 1037; BORNTRAEGER, Z. 40, 883), alkalisch

reagirender Bleiessig verursacht hingegen, in grösserer Menge zugesetzt, den Eintritt starker Rechtsdrehung (GILL, Am. 1871, 167; Z. 21, 257), und diese auffällige Erscheinung könnte nach LANDOLT (B. 21, 191) sogar zu einer optischen Methode der Gehaltsbestimmungen von Bleiessiglösungen führen. Bei Anwendung starken Bleiessigs vom specifischen Gewichte 1,222 erhielt BITTMANN (Z. 30, 875) folgende Zahlen: es drehten:

Invertzucker-lösung ccm	Zusatz von Wasser oder Alkohol ccm	Zusatz von Bleiessig ccm	Drehung in Graden:
50	50 Wasser	—	= —2,3
50	45 „	5	= —0,8
50	40 „	10	= —1,0
50	30 „	20	= +3,7
50	10 „	40	= +7,5
10	40 „	—	= —2,2
10	40 Alkohol	—	= —0,4
10	30 Wasser	10	= +1,5
10	30 Alkohol	10	= +4,0
10	30 „	40	= +6,4
10	20 „	20	= +6,9
5	5 Wasser	40	= +7,6
5	35 Alkohol	10	= +8,6
5	45 „	—	= —0,4

Aehnliche Ergebnisse fanden auch BORNTRAEGER (F. 37, 145), KOYDL (a. a. O.), sowie PELLET (Bl. Ass. 14, 28); nach Letzterem wird die Rechtsdrehung beim Invertzucker nicht, wie bei der Fruktose, durch nachträglichen Zusatz von Essigsäure wieder aufgehoben, sondern nur mehr oder weniger vermindert.

Inwieweit bei allen den oben angeführten Wirkungen der Salze die, auch von KOWALSKI (C. 1901, 984) ganz allgemein vorausgesetzten Einflüsse des Dissociationszustandes in Frage kommen, ist bisher nicht genügend untersucht.

Setzt man zu wässerigen Invertzuckerlösungen Alkohol, so wird die Linksdrehung stark vermindert, und geht beim Erwärmen in Rechtsdrehung über (JODIN, C. r. 58, 613). LANDOLT (B. 13, 2335) fand als Drehung einer alkoholischen Lösung, die in 100 ccm 20 g Invertzucker enthielt:

bei 20° C.: —1,9°	bei 38° C.: 0°	bei 50° C.: +1,3°
„ 30° C.: —0,9°	„ 40° C.: +0,2°	„ 60° C.: +2,2°.

Nach SICKEL (Z. 29, 694) zeigte eine Lösung von 10 g Invert-

zucker in Wasser, die —5° drehte, nach Zusatz von 20, 40, 60 und 80 Volumprocenten Alkohol nur mehr —4,2, —3,2, —2,3 und —1,4° Drehung. BORNTRAEGER (Z. ang. 1889, 507; Z. 40, 282) beobachtete bei 20° nachstehende Linksrotationen:

I.

g Invertzucker in 100 ccm Lösung:	30,12	25,10	18,80	15,06	9,40	7,53
Drehung dieser Lösung:	37,5	30,8	22,7	18,0	11,3	8,9
Drehung nach Zusatz von 8,4 ccm Alkohol:	35,4	28,9	21,6	17,1	10,6	8,4
Drehung nach Zusatz von 16,8 ccm Alkohol:	33,2	27,0	20,0	15,7	9,6	7,7

II.

g Invertzucker in 100 ccm Lösung:	37,60	18,80	12,53	9,40	6,27	5,01	3,76
Drehung dieser Lösung:	49,2	22,6	15,1	11,4	7,5	6,0	4,4
Drehung nach Zusatz von 10,45 ccm Alkohol:	43,9	20,7	14,3	10,6	7,0	5,9	4,3
Drehung nach Zusatz von 20,60 ccm Alkohol:	38,3	17,9	13,7	9,0	6,5	5,2	3,8

Nach HORSIN-DÉON (J. fabr. 20, 37) beträgt in 50 procentiger alkoholischer Lösung $\alpha_D = -12,29°$, und in absolutem Alkohol gelöst soll der Invertzucker gar keine Drehung besitzen, so dass eine Lösung von Rohrzucker in absolutem Alkohol, die nur mit so viel Wasser versetzt ist, als der Rohrzucker beim Uebergange in Invertzucker aufnehmen muss, nach der Inversion optisch inactiv wäre, und erst bei weiterem Wasserzusatze die gewöhnliche Linksdrehung annähme (s. bei Rohrzucker). Aehnliche Erscheinungen, z. B. die optische Inactivität der Weinsäure in alkoholischer oder methylalkoholischer Lösung, beobachteten zwar schon BIOT (Mém. 15, 240), LANDOLT (B. 13, 2322), PRIBRAM (M. 9, 492), und Andere, da aber die Richtigkeit der Angaben HORSIN-DÉON's bestritten wird, so erübrigt es vorerst, auf die möglichen Erklärungsversuche einzugehen.

Gegen Temperatur-Unterschiede sind alkoholische Invertzuckerlösungen noch weit empfindlicher als wässerige (SICKEL, a. a. O.). Nach BORNTRAEGER (a. a. O.) ging die Drehung —43,9° seiner zweiten Versuchsreihe bei 21,6° C. in —42,8°, bei 18° C. in —45,5° über, und die Drehung —38,3° wurde bei 20,4° C. —38,0°, bei 18° C. —40,8°.

Mit Rücksicht auf die Zwecke der analytischen Praxis ist vielfach jene Drehungsänderung festgestellt worden, die Lösungen der sogen. Normalgewichte (von 26,048, neuerdings 26 g Rohrzucker zu 100 ccm, oder von 13,024, neuerdings 13 g Rohr-

zucker zu 50 ccm), deren Rechtsdrehung also gerade $+100^0$ beträgt, bei der Inversion erfahren. Dass hierbei die Bedingungen, unter denen diese stattfindet, sowie auch die Natur der Säuren, zu Verschiedenheiten führen können, bemerkten schon BIOT (C. r. 15, 529 und 17, 757) und DUBRUNFAUT (C. r. 23, 38), und sahen die Drehung von $+100^0$ bei Benutzung von Salzsäure in -38^0, von Schwefelsäure in $-38{,}67$ bis $-41{,}70^0$, und von Salpetersäure in $-39{,}4^0$ (bei 0^0 C. gemessen) übergehen. WILHELMY (P. 81, 413) fand für Salzsäure $-38{,}6^0$, für Salpetersäure $-39{,}9^0$, für Schwefelsäure $-42{,}5^0$ und für Phosphorsäure $-45{,}0^0$. Nach Versuchen von CLERGET (A. ch. III, 26, 175) besitzt eine Lösung von 16,35 g Rohrzucker (sog. altes französisches Normalgewicht) zu 100 ccm, die im SOLEIL'schen Instrumente $+100^0$ dreht, wenn man sie genau unter den schon oben angegebenen Bedingungen invertirt, und in einem 220 mm langen Rohre bei 0^0 polarisirt, nach der Inversion eine Linksdrehung von -44^0. Polarisirt man nicht bei 0^0, sondern bei t^0, so wird, da die Rotation des Invertzuckers mit steigender Temperatur abnimmt, eine geringere Linksdrehung gefunden, und zwar beträgt die Aenderung $44 - \frac{t^0}{2}$, also für 1^0 C. $0{,}5^0$ Drehung; WILHELMY (P. 81, 413) hat an Stelle der CLERGET'schen Formel den Ausdruck $44 - 0{,}528\,t$, und TUCHSCHMID den Ausdruck $44{,}16 - 0{,}5057\,t$ gesetzt (J. pr. II, 2, 235; Z. 20, 649), auch fand HERLES (Z. B. 13, 559), dass die Zahl $0{,}5^0$ für 1^0 C. nicht bei allen beliebigen Concentrationen völlig constant bleibt, sondern zwischen 0,42 und 0,51 variiren kann; dennoch ist es aber nach seinen, nach WOLF's (Ö. 17, 176), und nach anderer Forscher Untersuchungen zweifellos, dass die Zahl 0,5 ohne merklichen Fehler als Constante verwendet werden darf, namentlich wenn die Polarisationen annähernd bei 20^0 C. geschehen. Es berechnet sich also die Drehung bei 0^0, auf die im Folgenden, der Vergleichbarkeit halber, alle Werthe reducirt werden sollen, aus der bei t^0 unmittelbar beobachteten, indem man zu letzterer Zahl $\frac{t^0}{2}$ Drehung hinzu addirt.

Bei Wiederholung der CLERGET'schen Versuche unter gleichen oder abgeänderten Bedingungen fanden MAUMENÉ -44^0, CASAMAJOR (N. 39, 203) -44^0, TUCHSCHMID (a. a. O.) $-44{,}16^0$, LIPPMANN (B. 13, 1823) $-44{,}19^0$, und bei neueren Versuchsreihen durch Inversion mittelst Kohlensäure und 0,06 (?) Proc. Salz- oder

Schwefelsäure MAUMENÉ (J. fabr. 31, 46; Bl. II, 36, 562) abermals —44°. MAUMENÉ erklärt alle niedrigeren Zahlen für unrichtig, und von beginnender Zersetzung des Invertzuckers herrührend, da er sogleich erheblich geringere Werthe, —42° und darunter, erhielt, wenn er die Säuremenge nur im Geringsten vergrösserte, oder die Berührungsdauer im Mindesten verlängerte; in Uebereinstimmung hiermit steht es, dass ROSS und BLOUIN (S. ind. 41, 211), als sie Zucker mit Salzsäure vom specifischen Gewichte 1,16 nach CLERGET's Vorschrift invertirten, und dabei die Lösung binnen sieben Minuten auf 68° brachten, folgende Werthe beobachteten, wenn sie die Lösungen noch längere Zeit bei 68° erhielten:

nach 2 Minuten	—45,2°	nach 10 Minuten	—44,1°
„ 4 „	—45,0°	„ 13 „	—41,2°
„ 7 „	—44,2°	„ 60 „	—39,8°.

Wurde Salzsäure vom specifischen Gewichte 1,20 benutzt, so war die Drehung schon nach drei Minuten nur —44,9°, nach zehn Minuten —43,9°, und nach 20 Minuten —42,3°. Ebenso fand BORNTRAEGER (Z. 40, 876) bei Anwendung seines bereits oben erwähnten Inversionsverfahrens in der Kälte die Zahl —44,98°; wenn er dagegen nach CLERGET arbeitete, und die Lösung gleichfalls direct polarisirte, sie aber nach vollzogener Inversion noch einige Minuten bei 67 bis 70° erhielt, ergaben sich als Rotationen:

nach 5 Minuten	—44,65°	nach 20 Minuten	—43,11°
„ 7½ „	—44,49°	„ 25 „	—42,50°
„ 10 „	—43,88°	„ 30 „	—42,01°
„ 15 „	—43,66°	„ 45 „	—40,47°.

REICHARDT und BITTMANN (Z. 32, 764), die eine Lösung von 26,048 g Rohrzucker zu 50 ccm mit 50 ccm Salzsäure von 20 Proc. binnen 15 Minuten bei 67 bis 70° invertirten, dann zu 100 ccm verdünnten, und hierauf polarisirten, gelangten ebenfalls zum Werthe —44°; BORNTRAEGER (a. a. O.), der, wie schon vorher HERZFELD (Z. 38, 699), auf die Fehlerquellen dieser Methode hinwies, fand jedoch nur —42,20°, bei Neutralisation der Lösung mit Soda —43,30°, und bei directer Polarisation der unverdünnten Flüssigkeit —43,66°. CREYDT wiederholte gleichfalls die CLERGET'schen Versuche, und kam anfangs, indem er eine Lösung von 13,024 g Zucker zu 50 ccm mit 5 ccm Salzsäure von 38 Proc. binnen zehn bis elf Minuten bei 67 bis 70° invertirte, auf 100 ccm verdünnte, und dann polarisirte, zu Zahlen, die sich zwischen

—42° und —42,40° bewegten; als er aber die invertirte Flüssigkeit direct, d. h. beim unveränderten Volumen von 55 ccm, im 220 mm-Rohre, demnach genau nach der ursprünglichen Angabe CLERGET's polarisirte, fand er auch dessen Werth —44° bestätigt (D. Z. 11, 757; 13, 582 und 807; B. 19, 3115; Z. 37, 153 und 38, 979). Diese Uebereinstimmung kann indess, wie HERZFELD (D. Z. 13, 906; Z. 38, 625; 643 und 705) nachwies, nicht als maassgebend betrachtet werden, theils weil CLERGET nach französischem, CREYDT aber nach deutschem Normalgewichte arbeitete, theils weil bei der von Letzterem eingehaltenen Concentration die Salzsäure bereits Invertzucker zerstört, weshalb denn auch CREYDT desto kleinere Zahlen fand, je geringer die Verdünnung war, z. B. bei der Inversion einer Lösung von 13,024 g Zucker zu 80, 55, 50 und 31 ccm (unter sonst gleichen Umständen): —43°, —42,55°, —42,43° und —39,9°. Dieser Meinung schlossen sich auch TOLLENS (Z. 38, 641), STROHMER und CECH (Ö. 17, 747), sowie HERLES (Z. B. 13, 559) an, und dieser erwies die nachtheilige Wirkung der allzuhohen Concentration namentlich an der grossen Empfindlichkeit der CREYDT-schen Lösung gegen geringe Temperaturunterschiede; bei 67, 68, 69 und 70° C. ausgeführt, ergiebt nämlich diese Methode —42,53°, —42,43°, —42,24° und —42,15°, also schon sehr erhebliche Differenzen. BORNTRAEGER (a. a. O.) gelangte, nach CREYDT arbeitend, gleichfalls zu unbefriedigenden Resultaten; die Lösung zeigte, direct polarisirt, —44,65°, mit Soda neutralisirt, —44,20°, und zu 100 ccm verdünnt und polarisirt, —42,80°.

Eine genaue Untersuchung der bei der Inversion obwaltenden Umstände führte HERZFELD aus (Z. 38, 699 und 742), und gelangte mit Hülfe seines bereits oben erwähnten Inversionsverfahrens zu ganz bestimmten, der analytischen Praxis einen zuverlässigen Anhalt gewährenden Resultaten. Führt man nämlich die Inversion unter peinlicher Innehaltung der angegebenen Bedingungen aus (am besten innerhalb genau $7^1/_2$ Minuten, von denen $2^1/_2$ auf das Anwärmen bis 69° C. kommen), und polarisirt man die schliesslich erhaltene Lösung, die sich in einem 200 mm-Rohre mit Wassermantel und genauem Thermometer befindet, mittelst eines namentlich auch betreffs Richtigkeit der linken Scalenhälfte gründlich geprüften Apparates, und zwar wo möglich bei 20° C., so geht die Drehung +100° in eine solche von —32,66° bei 20° C., demnach —42,66° bei 0° C. über. Wie alle vergleichenden Prüfungen dieser Arbeitsweise, namentlich die

von WOLF (Ö. 17, 276), STROHMER und CECH (Ö. 17, 747), BORNTRAEGER (Z. 40, 876), sowie LING und BAKER (C. 98, 963; Z. 48, 495) bewiesen, ist die Methode vollkommen genau, und zur Erzielung gleichmässiger richtiger Ergebnisse durchaus geeignet. Auch stimmen die zuverlässigsten Zahlen anderer Forscher völlig, oder wenigstens nahezu, mit der HERZFELD'schen überein; es fanden z. B. WOLF (a. a. O.) — 42,54°, GUBBE (Z. 34, 1345) — 42,60°, GUNNING (N. Z. 21, 336) — 42,60°, HERLES (Z. B. 34, 559) — 42,77°, RATHGEN (F. 27, 443; Z. 38, 1167) — 42,80 bis 42,40°. Aehnliche Werthe berechnet auch LANDOLT (B. 21, 191; Z. 38, 121), und BORNTRAEGER (Z. 40, 876) fand, nach HERZFELD arbeitend, bei 5, 7½, 10, 15 und 20 Minuten Inversionsdauer, Links-Drehungen von 42,60°, 42,70°, 42,70°, 42.60° und 42,20°, so dass also selbst eine bedeutende Ueberschreitung der angegebenen Zeitgrenze noch keine allzu grossen Fehler bedingt; eine ziemlich abweichende Zahl — 43,3°, die HERLES angab (Z. B. 13, 559), beruht nach HERZFELD jedenfalls auf einem Versehen (Z. 40, 194). BORNTRAEGER versuchte auch 50 ccm Zuckerlösung nach dem Zusatze von 5 ccm Salzsäure sogleich auf 100 ccm zu verdünnen, und dann erst nach HERZFELD's Vorschrift zu invertiren; bei 7½, 15 und 20 Minuten Inversionszeit gelangte er dabei zu den Werthen — 42,80, — 42,70 und — 42,50°.

Bei wechselnder Concentration der Zuckerlösung ist auch die Enddrehung — 42,66° etwas veränderlich (HERZFELD, Z. 40, 194); hat man in 100 ccm Lösung 1, 5, 10, 15, 20 g Zucker gehabt, so findet man schliesslich — 41,85°, — 42,12°, — 42,46°, — 42,79°, — 43,13°, und hat als annähernde allgemeine Formel: Grade Drehung = — 41,78 — 0,0076 g. Nach HAMMERSCHMIDT (Z. 41, 157) lässt sich aber der Einfluss der Concentration sicherer mittelst empirisch festgestellter Correcturen beseitigen.

Giebt nun auch HERZFELD's Inversionsverfahren unter den vorgeschriebenen Bedingungen völlig richtige und zuverlässige Resultate, so ist doch nicht ausgeschlossen, dass man unter anderen Bedingungen auch andere, und zuweilen höhere Enddrehungen erhalten kann; dies wird z. B. eintreten, wenn man mit geringeren Säuremengen, oder bei niedrigeren Temperaturen arbeitet, wie denn z. B. HAMMERSCHMIDT, bei bloss 50° C. Werthe von — 42,80°, — 43,0°, — 44,0°, ja selbst — 45,04° feststellte (Z. 40, 465; 41, 157). In der Regel genügen aber solche veränderte Bedingungen dem Haupterfordernisse der Praxis, die bei grosser Zuverlässigkeit auch eine gewisse Raschheit verlangt, nicht, und haben daher für diese keinen Werth.

4. Chemisches Verhalten.

Bereits oben wurde erwähnt, dass concentrirte Invertzuckersyrupe sich im Dunkeln lange Zeit unverändert aufbewahren lassen, dem Lichte ausgesetzt jedoch bald Zucker krystallinisch abscheiden. Verdünnte Lösungen sind, namentlich bei Luftzutritt, leicht zersetzlich, bei einer Concentration von 15 Proc. halten sie sich aber, eben alkalisch gemacht und in luftdicht verschlossenen Gefässen im Dunkeln aufbewahrt, viele Monate lang (BIGGART, Z. 35, 321; HERZFELD, Z. 35, 967). Vorsichtiges Eindampfen verdünnter, reiner, neutraler Invertzuckerlösungen auf dem Wasserbade, und Eindunsten über Schwefelsäure, scheint den Invertzucker nicht, oder nur wenig anzugreifen, da seine Drehung in wässeriger Lösung, jedoch erst binnen etwa 12 Stunden, wieder ihren ursprünglichen Betrag erreicht (BORNTRAEGER, Z. ang. 1889, 538). Concentrirte Lösungen hingegen verändern sich schon bei 60° merklich, und geben bereits bei 115 bis 120° viel gasförmige Zersetzungsproducte, namentlich Kohlensäure, wobei zugleich schwach rechtsdrehende, reducirende, durch verdünnte Säuren anscheinend nicht mehr in Zucker zurückverwandelbare Substanzen entstehen (HERZFELD, Z. 37, 896; 40, 276). Im Vacuum oder in einer Kohlensäure-Atmosphäre kann Invertzuckerlösung, durch Filtrirpapier-Rollen aufgesaugt, bei der Temperatur des siedenden Alkohols völlig unzersetzt getrocknet werden (THORNE und JEFFERS, S. C. 30, 423). Bei längerem Kochen seiner Lösungen wird der Invertzucker allmählich zersetzt, wobei die Linksdrehung immer kleiner wird, und später Rechtsdrehung eintritt, die erst mit der völligen Zerstörung des Zuckers schwindet. Wie es scheint, wird zuerst die unbeständigere Fruktose angegriffen, wodurch die Rechtsdrehung der Glykose wieder zur Geltung kommt, und erst dann tritt auch Zersetzung des Traubenzuckers ein (SOUBEYRAN, J. ph. III, 16, 263; DUBRUNFAUT, C. r. 42, 901); möglicherweise aber spielen hierbei auch die rechtsdrehenden, von DEGENER beobachteten Zersetzungsproducte, auf die schon weiter oben hingewiesen wurde, eine Rolle.

Im Sonnenlichte stehend zersetzen sich verdünnte, schwach saure Invertzuckerlösungen nicht, schwach alkalische aber rasch, besonders bei Luftzutritt, wobei Sauerstoff absorbirt wird, und einerseits Oxydationsproducte (Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Humusstoffe), andererseits Reductionsproducte

(3 bis 5 Proc. Alkohol) gebildet werden (Duclaux, C. r. 103, 881 und 104, 294; Z. 37, 335). Wendet man concentrirte Lösungen an, so entsteht hauptsächlich Milchsäure (bis 50 Proc.), und zwar optisch-inactive, vielleicht weil sich die Drehungen der Rechtsmilchsäure aus Glykose und der Linksmilchsäure aus Fruktose aufheben (?) (Duclaux, C. 94, 169).

Gegen Oxydationsmittel ist der Invertzucker sehr empfindlich; durch übermangansaures Kalium entsteht Kohlensäure, Ameisensäure und Oxalsäure (Borodulin, B. 6, 1207), durch Silberoxyd viel Glykolsäure, zu deren Darstellung der Invertzucker das passendste Material ist. Nach Kiliani (A. 205, 191) invertirt man zu diesem Zwecke einen Theil Rohrzucker durch zweistündiges Kochen mit 20 Theilen zweiprocentiger Schwefelsäure unter Rückflusskühlung, neutralisirt mit kohlensaurem Baryum, und fügt das Filtrat zu einer Mischung von zwei Theilen kohlensaurem Calcium mit dem aus zehn Theilen Silbernitrat bereiteten Silberoxyde, das mit heissem Wasser ausgewaschen, und noch warm sein soll; nach fünf bis zehn Minuten beginnt eine Entwickelung von Kohlensäure, nach deren Aufhören man im Wasserbade auf 50° erwärmt, filtrirt, auswäscht, und eindampft, wodurch man binnen 24 Stunden Krystalle von reinem glykolsaurem Calcium erhält. — Kupferoxydhydrat zersetzt in alkalischer Lösung bei Siedehitze den Invertzucker sofort, und in neutraler nach kurzem Erwärmen, und es entstehen Kohlensäure, Ameisensäure, Glykolsäure, Glycinsäure (?), Glycerinsäure (?), Glykonsäure u. s. f. (Habermann und Hönig, M. 3, 651; Z. 33, 321).

In Berührung mit Kalkhydrat geben Invertzuckerlösungen schon in der Kälte, in Berührung mit Kali oder Natron bei 38 bis 40°, viel Milchsäure (Kiliani, B. 15, 701). Erhitzt man Invertzucker mit 2 Proc. Aetzkalk im Paraffinbade auf 115°, so wird die anfangs stark alkalische Masse bald sehr sauer, wobei unter Schaumbildung dunkel gefärbte Zersetzungsproducte entstehen, die Soldaini'sche Lösung, noch mehr aber Fehling'sche, erheblich reduciren (Herzfeld, Z. 40, 276); nach Winter sollen sie u. a. zwei sehr schwach saure Aldehydsäuren enthalten, die in verdünnter Lösung Carbonate kaum zersetzen (D. Z. 21, 2225). Beim Erwärmen 17procentiger wässeriger Invertzuckerlösungen mit 1 Mol. Kalkhydrat oder Strontianhydrat, erhält man bei 70° einen fast farblosen Niederschlag, der sich aber sogleich wieder löst, wobei eine tief dunkle, nicht reducirende Lösung verbleibt, aus der Kohlensäure die Erdalkalien nicht, oder nur zum kleinsten

Theile fällt; nimmt man 2 oder 3 Mol. Kalkhydrat, so scheidet sich eine dunkle Masse von Calciumverbindungen aus, die von der stark alkalischen Flüssigkeit nur langsam, von der neutralisirten aber rasch wieder gelöst wird, niemals findet jedoch, wie Du-Beaufret und Manoury behaupteten, eine wirkliche Ausfällung des Invertzuckers statt (Courtonne, Bl. Ass. 10, 564; Baudet, Bl. Ass. 10, 509; Prinsen-Geerligs, Bl. Ass. 14, 497). Nach Prinsen-Geerligs (Chz. 17, R. 299) giebt Invertzuckerlösung beim andauernden Kochen mit verdünntem Alkali hauptsächlich Glycinsäure und Cannasäure (s. oben bei d-Glykose), und zwar von letzterer desto mehr, je niedriger Concentration, Alkalität und Temperatur sind; concentrirte Alkalien liefern dagegen, neben Glycinsäure, viel Milchsäure und Saccharumsäure (d. i. jene Säure, deren Baryumsalz Reichardt leicht löslich fand), und überschüssiger Kalk oder Baryt Glycinsäure, Saccharinsäure, und Cannasäure (deren Baryumsalz unlöslich ist), aber keine Milchsäure. Jesser fand (Ö. 28, 661), dass, beim Kochen von Invertzuckerlösungen mit Alkalien, Kalk oder Baryt, die Acidität der gebildeten Säuren für je 2 Mol. der Zuckerarten $1^1/_2$ Mol. der Basen äquivalent ist, und dass Alkalicarbonate zwar zwei- bis dreimal langsamer, schliesslich aber doch im nämlichen Sinne wirken, wobei sich Pottasche kräftiger erweist als Soda; stets wird die Fruktose zuerst zerstört, und ihr hauptsächlich entstammt die gebildete Kohlensäure. Die Zersetzungsproducte des Invertzuckers werden, in saurer Lösung, von überschüssigem Alkali in der Kälte nicht angegriffen, und reagiren, durch Säuren frei gemacht, auf alle Indicatoren gleichmässig; mit Alkali gekocht, geben sie saure Substanzen, die beim Kochen mit Säuren (nicht aber in Berührung mit kalten Säuren) wieder neutral werden, und im freien Zustande auf Corallin wenig, auf Lackmus mehr, und auf Phenolphtaleïn stark einwirken; das chemische, sowie das optische Verhalten lassen auf die Anwesenheit von viel Saccharin schliessen, da die ursprünglichen Lösungen linksdrehend sind, mit verdünnten heissen Säuren behandelt aber Rechtsdrehung zeigen.

Bei längerer Berührung mit verdünnten Alkalien, Erdalkalien, Bleioxydhydrat, Neutralsalzen u. s. f., unterliegt der Invertzucker den nämlichen Umlagerungen wie seine Bestandtheile, die Glykose und Fruktose (s. auch unten).

Durch verdünnte Säuren wird der Invertzucker in der Kälte allmählich, beim Erwärmen sehr rasch angegriffen, und

beim Kochen völlig zersetzt, wobei jedoch die Fruktose zuerst zerstört wird (Sieben, Z. 34, 594); dass dies annähernd quantitativ nur bei Lösungen zutrifft, die wirklich gleiche oder fast gleiche Mengen Glykose und Fruktose enthalten, ist bereits weiter oben erwähnt worden. Einprocentige Oxalsäure verändert bei 50 bis 53° den Invertzucker auch innerhalb einiger Stunden noch nicht merklich, bei 100° aber selbst in 1/4 procentiger Lösung schon ganz erheblich (Ost, B. 24, 1636; Z. 42, 47).

5. Gährung.

Mit Bierhefe versetzt, unterliegt der Invertzucker sehr leicht und glatt der alkoholischen Gährung, bei der 100 Theile rund 48 Theile Alkohol und 46 Theile Kohlensäure ergeben (Lippmann, B. 35, 1450), und zwar wird nach Dubrunfaut (A. ch. III, 31, 169; C. r. 52, 901) zuerst fast ausschliesslich die Glykose, und erst nach ungefähr zur Hälfte abgelaufener Gährdauer auch die Fruktose angegriffen, welche Erscheinung als „fermentation élective“ bezeichnet wurde. Einige Forscher, z. B. Maumené, haben diese Behauptung Dubrunfaut's von Anfang an und auch in späterer Zeit (C. r. 100, 1505; 101, 695) bekämpft, Andere fanden sie bestätigt, z. B. Rotondi (C. 87, 219) und Leplay (C. r. 101, 479), und wiesen auf die zahlreichen analogen Spaltungen von Gemischen in ihre optisch-activen Componenten hin, die sich durch Vermittelung der verschiedensten Gährungserreger vollziehen lassen; eine solche Analogie ist aber in Wahrheit nicht vorhanden, da die ehemals übliche Betrachtung der Glykose und Fruktose als einfacher Isomerer von entgegengesetztem Drehungsvermögen, etwa der Rechts- und Links-Weinsäure vergleichbar, längst unhaltbar geworden ist. Dass die genannten Forscher, sowie auch Bourquelot (C. r. 100, 1404 und 1466; Z. 35, 803), Borntraeger (Z. ang. 1892, 207 und D. Z. 22, 1092), Palladino (C. 92, 611), O'Sullivan (N. Z. 30, 188; C. 93, 540), Karsch (Z. ang. 1894, 641), König und Karsch (F. 34, 1), und Andere, zu so verschiedenen Ergebnissen gelangten, und bald eine andauernde oder zeitweilige gleichzeitige Vergährung beider Zuckerarten beobachteten, bald eine anfängliche raschere Vergährung der Glykose oder der Fruktose, bald endlich einen, in seinem Eintritte von Temperatur, Concentration, u. s. f. abhängigen Wechsel dieser Verhältnisse während des Verlaufes der Gährung, dürfte vermuthlich daher rühren, dass sie zumeist

weder unter constanten Bedingungen, noch überhaupt mit Reinculturen arbeiteten. In der That giebt es, nach GAYON und DUBOURG (S. ind. 35, 419; Z. 40, 479; C. r. 110, 865), verschiedene Hefenarten, die theils Traubenzucker und Fruktose gleich schnell vergähren, theils zuerst die Glykose oder zuerst die Fruktose angreifen, theils auch sogar (wie z. B. eine Abart von Saccharomyces exiguus) bei entsprechend hoher Concentration und tiefer Temperatur die Fruktose fast völlig zersetzen, bevor die Glykose zu gähren beginnt. Aber auch Varietäten ein und derselben Hefenrasse verhalten sich in dieser Hinsicht sehr abweichend, so z. B. beobachtete HIEPE (C. 95b, 935) binnen 24 Stunden, und unter sonst ganz gleichen Umständen, mittelst Sacch. cerevis. Saaz Nr. 258 eine minimale Vergährung von 1,27 Proc. Glykose + 0,19 Proc. Fruktose, mittelst Sacch. cerevis. Saaz Nr. 304 jedoch eine maximale von 22,88 Proc. Glykose + 14,04 Proc. Fruktose. Nach PRIOR (C. 1901, 962) und KNECHT (C. 1901, 1011) vergährt, so lange Fruktose und Glykose in gleichen Mengen vorhanden sind, letztere in der Regel deshalb zuerst, weil sie gegenüber den Zellwänden der meisten Hefenrassen das grössere Diffusionsvermögen besitzt, und auch einen höheren osmotischen Druck ausübt; sobald, mit fortschreitender Vergährung, dieser sinkt, also jener der Fruktose überwiegend wird, diffundirt von letzterem Zucker mehr in die Hefenzellen, und es wird daher dann in der Zeiteinheit mehr Fruktose vergohren. Von erheblichem Einflusse auf diese Vorgänge erweist sich nach KNECHT auch die Stickstoff-Ernährung der Hefe, und man kann sie so wählen, dass bei erheblichem Ueberschusse des einen der beiden Zucker fast nur der andere vergohren wird.

Aehnliche Verhältnisse wie bei der Gährung durch Saccharomyceten herrschen auch bei jener durch Schimmelpilze, so z. B. vergährt Eurotiopsis Gayoni in erster Linie die Fruktose des Invertzuckers (LABORDE, C. 97, 506).

Ausser der alkoholischen Gährung ist der Invertzucker, soweit hierüber Versuche vorliegen, auch sämmtlicher anderer Gährungen fähig, denen seine Componenten unterliegen. Die günstigsten Bedingungen für die Milchsäuregährung haben BENSCH (A. 61, 174), LAUTEMANN (A. 113, 342), und KILIANI (B. 15, 136 und 699) festgestellt; bei der sogenannten schleimigen Gährung soll nach HORSIN-DÉON (Z. 29, 974) zuerst die Fruktose angegriffen werden.

6. Nachweis und Bestimmung.

a) Invertzucker allein, qualitativ.

Da der Invertzucker sämmtliche Reductionserscheinungen zeigt, die seinen Componenten zukommen, so lässt sich ein, für den qualitativen Nachweis charakteristisches Reagens nicht angeben. Dass er mässig concentrirte ammoniakalische Kupfersulfatlösung, die kein freies Ammoniak enthält, und nicht im Ueberschusse vorhanden ist, nicht reducirt, unterscheidet ihn zwar vom Traubenzucker, nicht aber von der Fruktose (Guignet, C. r. 109, 528). Mit letzterer hat er auch die Eigenschaft gemein, mittelst Bleiessig und Soda anfangs einen Niederschlag zu geben, der sich aber rasch wieder löst, und dann weder durch Verdünnen noch durch Kochen abermals gefällt werden kann; ferner löst die alkalische Lösung beider Zucker schon in der Kälte zahlreiche Salze des Eisens, Kupfers, Nickels, Kobalts, Chroms, Mangans, Silbers, Quecksilbers, Platins und Goldes klar auf, und reducirt die des Goldes schon in der Kälte, die des Silbers, Quecksilbers und Platins beim Erwärmen (Stern und Fränkel, Z. ang. 1893, 579). Gegen Soda, Natriumsulfat, und Dinatriumphosphat, verhalten sich mit Bleiessig oder Bleizucker geklärte Lösungen von Invertzucker ebenfalls ganz so wie solche von Fruktose (s. oben), auch sind sie, besonders bei höherer Concentration, ebenso empfindlich gegen den geringsten Ueberschuss an Soda, und zwar sowohl bei längerem Stehen als auch beim Erwärmen (Borntraeger, Z. ang. 1894, 554).

Fehling'sche Lösung wird von Invertzucker schon in der Kälte reducirt und bei 13° C. zeigen sich, nach Urech (B. 15, 2687), die in Gefässen von gleichen Gestalten und Dimensionen ausgeschiedenen Mengen Kupferoxydul der Zeitdauer direct proportional, d. h. in auf einander folgenden, gleichen Zeitintervallen werden auch gleich grosse Mengen Kupferoxyd reducirt; bei Anwendung verschiedener Gefässformen, aber gleicher Volumina Flüssigkeit, sinkt die Reductionsgeschwindigkeit mit wachsender Grösse der Oberfläche, vermuthlich weil die Reactionswärme rascher abgegeben wird. Bei diesen Versuchen kam das Fünffache jener Invertzuckermenge zur Anwendung, die bei Siedehitze vollständige Reduction bewirkt, und die Fällung des Kupferoxydules war bei 14° binnen vier Stunden vollendet; nimmt man statt der

fünffachen Menge bloss die einfache, so erfolgt die Reduction zwar etwa sechsmal langsamer, jedoch so lange in der oben erwähnten gesetzmässigen Weise, bis etwa die Hälfte des Kupferoxydes reducirt ist; von da an nimmt aber die Menge des ausfallenden Oxyduls ab, und sobald die Reaction zu etwa zwei Dritteln vollendet ist, verzögert sie sich immer mehr, und bleibt bei 13° überhaupt schon unvollständig. Steigert man, unter sonst gleichen Umständen, die Mengen der Reagentien (Kupfervitriol, Seignettesalz, Alkali), so wird die Reaction, bei gleichbleibender Concentration, merklich beschleunigt, welche Wirkung durch Zusatz entsprechender Mengen Lösungswasser wieder aufgehoben werden kann (Urech, B. 16, 2825). Die Veränderungen des Reductionswerthes mit der Temperatur und der Concentration weisen auf eine gesonderte Einwirkung der beiden reagirenden Basen, des Kupferoxydhydrates und des Alkalis, hin, welches letztere die Geschwindigkeit der Reaction zu beschleunigen scheint (Urech, B. 17, 495; 22, 318).

Die, nach einer Angabe von Violette bereitete Kupferlösung, bestehend aus einem jedesmal vor Gebrauch frisch gemischten Gemenge gleicher Volume zweier Flüssigkeiten, die in 500 ccm 34,64 g krystallisirten Kupfervitriol, bezw. 200 g Seignettesalz nebst 130 g festem Aetznatron enthalten, wird nach Pellet (Bl. Ass. 17, 699) von reinem Invertzucker bereits in der Kälte vollständig binnen 12 bis 36 Stunden reducirt, rasch bei 65 bis 75°, und in ein bis zwei Minuten bei 85°, also schon soweit unterhalb Siedehitze; Prinsen-Geerligs fand dies jedoch nicht bestätigt (D. Z. 27, 1270).

Zum qualitativen Nachweise von Spuren Invertzucker ist die neuere kupferärmere Lösung von Ost ausserordentlich geeignet, ja nach Ost fast unübertrefflich (Chz. 19, 1830).

Unter Umständen (in Abwesenheit von Rohrzucker) kann auch die Osazonprobe Maquenne's (C. r. 112, 799) zur Erkennung des Invertzuckers verwerthbar sein; 1 g Invertzucker scheidet unter den bekannten Bedingungen dieser Probe 0,72 g Osazon ab.

b) Invertzucker allein, quantitativ.

Aräometrische Methode. Der Gehalt reiner Invertzuckerlösungen kann durch gewichtsanalytische Feststellung des specifischen Gewichtes, oder mittelst besonderer Spindeln, die die

entsprechenden Gewichtsprocente für 17,5° C. direct abzulesen gestatten, ermittelt werden. Erfolgt die Ablesung bei anderer als dieser Normaltemperatur, so hat man unterhalb 17,5° C. folgende Correcturen zuzuzählen und oberhalb 17,5° C. abzuziehen (HERZFELD, Z. 39, 826; Z. ang. 1889, 444):

$t =$	10°	11°	12°	13°	14°	15°	16°	17°					
Correctur:	0,35	0,29	0,25	0,22	0,18	0,14	0,10	0,04					
$t =$	18°	19°	20°	21°	22°	23°	24°	25°	26°	27°	28°	29°	30°
Correctur:	0,03	0,09	0,17	0,24	0,31	0,38	0,44	0,50	0,57	0,64	0,71	0,79	0,87.

Diese Zahlen sind indessen, nach HERZFELD, als genau zutreffend nicht anzusehen, da, nach Art der Darstellung des benutzten Invertzuckers, die Anwesenheit von Reversionsproducten in den Lösungen möglich erscheint.

Gährungs-Methode. Durch Vergährung kann der Invertzucker nach JODLBAUER (Z. 38, 308) ganz ebenso bestimmt werden wie der Traubenzucker, doch ist im Allgemeinen eine etwa doppelt so lange Gährungsdauer nothwendig.

Polarisations-Methode. In reinen verdünnten Lösungen lässt sich der Gehalt an Invertzucker, bei Einhaltung aller Vorsichtsmaassregeln, polarimetrisch feststellen, wobei 1° nach VENTZKE-SCHEIBLER-SOLEIL 0,3432 ± 0,0007 Kreisgraden äquivalent ist (LANDOLT, Z. 38, 31); Klärung mit Bleiessig ist wegen möglicher Beeinflussung der Rotation am besten ganz zu vermeiden. Bei eingedampften oder eingedickten Syrupen ist aber die Polarisation nicht statthaft, da deren Rotation, wie bereits weiter oben erwähnt, eine veränderte ist; durch Behandlung mit verdünnten kalten Säuren wird zwar das ursprüngliche Drehungsvermögen in der Regel wieder hergestellt, doch lässt sich dies im Einzelnen nicht mit Sicherheit erkennen, weshalb dann die Anwendung anderer Methoden vorzuziehen ist (DEGENER, Z. 36, 344; HERZFELD, Z. 37, 90).

Kupfer-Methoden. Die Reduction der FEHLING'schen Lösung ist nach SOXHLET (J. pr. II, 21, 227), bei zwei bis drei Minuten langem Kochen gemäss der von ihm gegebenen Vorschrift, stets eine vollständige, gleichgültig ob man die Invertzuckerlösung zur siedenden oder zur kalten Kupferlösung setzt; in letzterem Falle scheidet sich jedoch bei 100° zunächst Kupferoxydulhydrat $Cu_2(OH)_2$ ab, das erst beim Aufkochen in Kupferoxydul übergeht (WACHTEL, Ö. 7, 904; DAFERT, Z. 34, 579). In einprocentiger Lösung reduciren 0,5 g Invertzucker 101,2 ccm un-

verdünnter, oder 97 ccm vierfach verdünnter FEHLING'scher Lösung; das Reductionsverhältniss ist nicht, älteren Annahmen nach, dem der d-Glykose gleich, sondern verhält sich zu diesem wie 96 : 100, und wird durch Verdünnung erniedrigt, durch Kupferüberschuss erhöht. Beim Titriren reduciren die ersten Cubikcentimeter der Zuckerlösung mehr Kupferoxyd als die späteren, so dass das Reductionsverhältniss während der ganzen Operation ein stetig fallendes ist, und die gefundenen Werthe daher nur für die jedesmal gerade untersuchte Concentration Gültigkeit haben.

Die gewichtsanalytische Bestimmung des Invertzuckers wurde von GRATAMA (F. 1878, 155) studirt, doch ergaben sich stets zu hohe, und nicht mit constanten Fehlern behaftete Zahlen. Zu richtigen und zuverlässigen Ergebnissen gelangte zuerst MEISSL (Z. 29, 1050), indem er eine auf 100 ccm aufgefüllte Mischung von 25 ccm Kupferlösung, 25 ccm alkalischer Seignettesalzlösung (beide nach SOXHLET bereitet), und variablen Mengen Invertzuckerlösung (nicht mehr als 0,245 g Invertzucker enthaltend), genau zwei Minuten sieden liess, und das Kupfer nach SOXHLET's Methode bestimmte. Bezeichnet man die Milligramme Kupfer und Invertzucker mit y und x, so ergiebt sich aus MEISSL's grundlegenden Bestimmungen die Gleichung:

$$y = -1{,}0845 + 1{,}9864\,x - 0{,}000\,897\,8\,x^2.$$

Auf Grund dieser Beziehung hat WEIN eine ausführliche Tafel berechnet (s. dessen Tabellenwerk, S. 13), der nachstehende Werthe entnommen sind:

y	x	y	x	y	x	y	x
90	46,9	180	95,2	270	146,1	360	199,8
100	52,1	190	100,6	280	151,9	370	206,1
110	57,5	200	106,3	290	157,8	380	212,4
120	62,8	210	111,9	300	163,8	390	218,7
130	68,1	220	117,5	310	169,7	400	224,9
140	73,5	230	123,2	320	175,6	410	232,1
150	78,9	240	128,2	330	181,6	420	239,2
160	84,3	250	134,6	340	187,8	430	246,3
170	89,7	260	140,4	350	193,8		

Eine von LEHMANN (Z. 34, 993) gemäss der Grundgleichung

$$y = 10{,}14 + 1{,}852\,x - 0{,}000\,533\,x^2$$

für 15 Minuten Kochzeit aufgestellte Tabelle ist nach HERZFELD

(Z. 38, 699) und PREUSS (Z. 38, 722) nicht brauchbar, da der benutzte Invertzucker von zweifelhafter Reinheit, und die Kupferlösung von abweichender Zusammensetzung war; dass die Zahlen des mittleren Theiles dieser Tabelle mit jenen von MEISSL annähernd stimmen, kann daher als maassgebend nicht angesehen werden.

Nach PELLET (Bl. Ass. 14, 145; 17, 699) kann reiner Invertzucker auch quantitativ schon bei 77 bis 80° C. bestimmt werden, jedoch ist hierzu ein 15 Minuten langes Erwärmen mit der oben angegebenen Kupferlösung im 85° warmen Wasserbade erforderlich; PRINSEN-GEERLIGS erhielt aber auf diese Weise keine brauchbaren Resultate (D. Z. 27, 1270).

Invertirt man Rohrzucker mittelst Invertin, oder zwar mittelst Säuren, aber in der Kälte, so soll der so entstehende Invertzucker das nämliche Reductionsvermögen zeigen wie d-Glykose (O'SULLIVAN, C. 95b, 358). ALLIHN fand, dass bei halbstündigem Kochen mit seiner Kupferlösung, der Invertzucker ein erhöhtes, dem der Glykose gleichkommendes Reductionsvermögen erlangt, so dass die für die Bestimmung des Traubenzuckers berechnete Tabelle, auch für jene des Invertzuckers anwendbar wäre (Z. 32, 882). Versuche von SOXHLET (J. pr. II, 21, 690), PREUSS (Z. 38, 722), und ALLIHN selbst (Z. 36, 204) haben jedoch später erwiesen, dass die vermeintliche Gleichheit nur ganz annähernd vorhanden ist, und dass die lange Kochdauer das Verfahren zeitraubend und ungenau macht.

Weitere Untersuchungen stellten HERZFELD (Z. 35, 967; 36, 278; 40, 447) und PREUSS (Z. 38, 722) an. Nach HERZFELD mischt man 50 ccm der etwa einprocentigen Invertzuckerlösung mit 50 ccm der, aus ihren beiden Bestandtheilen frisch bereiteten SOXHLET-FEHLING'schen Lösung, erwärmt die Flüssigkeit in einem ERLENMEYER'schen Kolben, der auf einem Drahtnetze mit übergelegter, kreisförmig ausgeschnittener Asbestpappe steht, mittelst eines kräftigen Dreibrenners, dessen Flamme den ganzen Boden des Kolbens bespült, möglichst rasch (binnen $3^1/_2$ bis 4 Minuten) zum Sieden, vertauscht, sobald Blasen von der Gefässwand aufsteigen, den Dreibrenner mit einem Einbrenner, kocht genau drei Minuten (Sdp. etwa 103°), verdünnt sogleich mit 100 ccm kaltem, luftfreiem (destillirtem) Wasser, und bestimmt dann das Kupfer nach SOXHLET's Vorschrift; die Asbeströhrchen reinigt man am besten mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure, und reducirt mit kleiner Flamme, unter steter Bewegung, und mittelst

völlig reinen Wasserstoffes, da schon ein geringer Gehalt von Arsen oder Antimon leicht Fehler bis zu 10 mg verursachen kann. Am besten bringt man den Kupferoxydul-Niederschlag mittelst kalten Wassers auf das Filter, weil er dann weniger anhaftet, wäscht ihn erst mit 300 bis 400 ccm siedendem Wasser und sodann mit 20 ccm absolutem Alkohol aus, trocknet im Trockenschranke bei 130 bis 200°, und schreitet dann erst zur Reduction. Verfährt man auf diese Weise, so erhält man für drei Minuten Kochdauer z. B. folgende Werthe:

mg Kupfer	mg Invertzucker	mg Kupfer	mg Invertzucker
80	42,62	180	93,05
90	47,78	190	101,25
100	52,94	200	106,72
110	58,20	210	112,30
120	63,36	220	118,09
130	68,73	230	123,67
140	74,10	240	129,34
150	79,46	250	135,14
160	84,83	260	140,93
170	90,19		

Die geringen Differenzen, die sich zwischen diesen Zahlen und jenen der MEISSL'schen Tabelle zeigen, erklären sich durch die kleinen Abweichungen der befolgten Arbeitsweisen (BAUMANN, Z. 40, 778).

Bei einer Kochdauer von 15 Minuten ergiebt sich als Beziehung zwischen den Milligrammen gefundenen Kupfers (x) und den Milligrammen Invertzuckers (y) die Gleichung:

$$y = -8{,}368\,537 + 0{,}553\,46\,x + 0{,}000\,032\,16\,x^2.$$

Einer auf Grund dieser Beziehung berechneten Tabelle sind folgende Werthe entlehnt:

$x =$	25	50	75	100	125	150	175	200	225	250
$y =$	8,3	19,4	33,3	47,3	61,3	75,4	89,5	103,6	117,7	132,0

$x =$	275	300	325	350	375	400
$y =$	146,4	160,6	175,0	189,4	203,8	218,2.

Zur Bestimmung nach KJELDAHL's Verfahren stellte WOY eine Tabelle auf (C. 97b, 986), die u. a. nachstehende Zahlen enthält:

mg CuO	mg Cu	mg Invertzucker bei 15 ccm Kupferlösung	mg Invertzucker bei 30 ccm Kupferlösung	mg Invertzucker bei 50 ccm Kupferlösung
25	20,0	10,0	—	—
50	39,9	21,2	19,1	—
75	59,9	30,9	28,8	—
100	79,9	42,3	38,8	—
125	99,8	54,4	49,8	—
150	119,8	67,7	59,7	57,0
175	139,8	—	70,6	66,9
200	159,8	—	81,9	77,1
225	179,8	—	93,6	87,5
250	199,7	—	105,8	98,0
275	219,6	—	118,6	108,7
300	239,6	—	132,0	119,8
325	259,6	—	146,0	131,0
350	279,5	—	—	142,4
375	299,5	—	—	154,2
400	319,4	—	—	166,2
425	339,4	—	—	178,6
450	359,4	—	—	191,3
475	379,3	—	—	204,3
500	399,3	—	—	217,8
525	419,3	—	—	231,7

Statt das Kupferoxydul zu Kupfer zu reduciren, kann man es auch als solches, oder nach Ueberführung in Kupferoxyd zur Wägung bringen; die Arbeitsweise und die zu beobachtenden Vorsichtsmaassregeln sind die nämlichen, die bei den analogen Bestimmungen des Traubenzuckers angeführt wurden. Wendet man das Verfahren von CHAPELLE (J. ph. VI, 10, 395) an, so gilt die Gleichung

$$y = -0,0025\, x^2 + 2,40\, x + 2,5,$$

in der aber x die dem Invertzucker entsprechende Menge Rohrzucker bedeutet.

Eine Tabelle zur Bestimmung des Invertzuckers mittelst ammoniakalischer Kupferlösung gab PESKA an (Z. 45, 916; Chz. 19, R. 258).

Die SOLDAINI'sche Lösung, die qualitativ, wie gegen Traubenzucker so auch gegen Invertzucker äusserst empfindlich ist, so dass man selbst 0,0014 g des letzteren in 50 ccm noch sicher nachweisen kann (DEGENER und SCHWEITZER, Z. 36, 183; PREUSS,

Z. 38, 722), ist von BODENBENDER und SCHELLER (Z. 37, 138) auch zur quantitativen Bestimmung empfohlen worden, und zwar sollten 50 mg Invertzucker stets genau 141 mg Kupfer entsprechen. Wie indess HERZFELD (Z. 38, 630; 40, 185), sowie PREUSS (Z. 38, 722) nachwiesen, findet beim Arbeiten mit dem, nach BODENBENDER und SCHELLER bereiteten, und auf das specifische Gewicht 1,181 verdünnten Reagens, in der von SOXHLET empfohlenen Weise, keine solche directe Proportionalität statt, vielmehr besteht zwischen Kupfer (x) und Invertzucker (y) die Beziehung:

$$y = 11{,}931\,36 + 2{,}313\,98\,x - 0{,}000\,796\,x^2;$$

da es ferner schwierig ist, eine Lösung von constanter Concentration herzustellen, die Concentration aber ebenso wie der Kupfer- und Alkali-Gehalt, und wie die Kochzeit, das Reductionsverhältniss stark beeinflusst (sogar stärker wie das der FEHLING-schen Lösung), so kann der Vorschlag von BODENBENDER und SCHELLER nicht empfohlen werden. Mit SOLDAINI'schem Reagens vom specifischen Gewichte 1,1789, das nach der späteren Vorschrift SCHELLER's bereitet war (D. Z. 14, 1098), fand PREUSS (Z. 40, 19), bei zehn Minuten Kochdauer, zwischen Kupfer (y) und Invertzucker (x) als Beziehung:

$$y = 2{,}2869 + 3{,}299\,x - 0{,}004\,101\,x^2,$$

doch liefert diese Gleichung nach SCHELLER (Z. 40, 52) ungenaue Ergebnisse. Die nach STRIEGLER dargestellte SOLDAINI'sche Lösung zeigt ebenfalls keinen constanten Reductionswerth (Z. 39, 773), und ist zur Bestimmung von Invertzucker neben Rohrzucker geeigneter als zur Bestimmung von Invertzucker für sich allein (Z. 40, 964).

Die ältere Lösung von OST (B. 23, 1035 und 3003; Z. 40, 361 und 41, 97) giebt bei der gewichtsanalytischen Bestimmung, durch Erhitzen von 50 ccm mit 25 ccm der Invertzuckerlösung zum Sieden (binnen fünf Minuten) und ferneres sechs bis zehn Minuten langes Kochen, innerhalb weiter Grenzen genaue Resultate, da 1 mg Invertzucker 3,4 mg Kupfer als Oxydul niederschlägt, während bei Benutzung der FEHLING'schen Lösung nur etwa 2 mg ausfallen, und daher alle Abänderungen der Arbeitsweise schon merkliche Fehler verursachen können. Hat man reine Lösungen zu untersuchen, so genügen für 50 mg Invertzucker sechs Minuten, für 25 bis 50 mg sechs bis zehn Minuten Kochzeit, wobei das Verhältniss 1 : 3,4 constant bleibt; sind weniger als 25 mg vor-

handen, so erhält man schon weniger Kupfer, und bei nur 10 bis 15 mg bildet sich bereits ein Kupferoxydrand, und die Bestimmung wird ungenau; in solchen Fällen wendet man die verdünntere, $^1/_5$-normale Ost'sche Lösung an, von der 100 ccm, mit 50 ccm Invertzuckerlösung fünf Minuten gekocht, durch nur 40 mg Invertzucker noch völlig entfärbt werden, und aus der 20 bis 25 mg Invertzucker fast constant für je 1 mg Zucker 2,4 mg Kupfer reduciren. Mittelst der Normallösung findet man, bei zehn Minuten Kochzeit:

mg Kupfer	mg Invertzucker	mg Kupfer	mg Invertzucker
50	15,2	180	53,0
60	18,0	190	56,0
70	20,8	200	59,1
80	23,7	210	62,4
90	26,6	220	65,8
100	29,9	230	69,3
110	32,4	240	72,9
120	35,3	250	76,7
130	38,2	260	80,5
140	41,1	270	84,7
150	44,0	280	89,7
160	47,0	290	95,1
170	50,0	298,7	100,0

Maassanalytisch arbeitet man nie mit der verdünnten Lösung, die keine genügende Genauigkeit gewährt, sondern nur mit der normalen, von der 50 ccm, mit 25 ccm Soxhlet'scher Invertzuckerlösung kalt gemischt, zum Sieden erhitzt, und zehn Minuten mässig gekocht, eine wasserhelle Endlösung ergeben; 50 ccm Lösung, 298,7 mg Kupfer enthaltend, werden also gerade durch 100 mg Invertzucker vollkommen entfärbt.

Bei einer Prüfung je dreier Punkte der Ost'schen Tabelle erhielt Schmöger durchaus befriedigende Zahlen, und empfiehlt daher Ost's Methode zur Bestimmung des Invertzuckers (Z. 41, 785; B. 24, 3610).

Die neuere Lösung Ost's ergiebt in der kupferreicheren Form folgende Beziehung zwischen Milligrammen Kupfer und Invertzucker (Chz. 19, 1785):

mg Kupfer	mg Invertzucker	mg Kupfer	mg Invertzucker
100	30,0	300	90,9
125	37,2	325	99,9
150	44,4	350	109,8
175	51,6	375	120,4
200	59,0	400	131,0
225	66,5	425	143,1
250	74,3	435	147,5
275	82,4		

Mittelst der neueren kupferärmeren Lösung findet man für Lösungen mit höchstens 30 bis 38 mg Invertzucker, bei fünf Minuten Kochzeit:

mg Kupfer	mg Invertzucker	mg Kupfer	mg Invertzucker
10	5,8	55	23,1
15	7,7	60	25,2
20	9,6	65	27,3
25	11,5	70	29,4
30	13,9	75	31,6
35	15,4	80	33,9
40	17,3	85	36,3
45	19,3	88	37,9
50	21,2		

Eingedickter und überhitzter Invertzucker besitzt nach DEGENER (D. Z. 13, 28) wie ein verändertes Drehungs-, so auch ein verändertes Reductionsvermögen; nach HERZFELD (Z. 38, 630) und PREUSS (Z. 38, 722) gelingt es zwar, durch 15 Minuten langes Erwärmen mit fünf Volumprocenten Salzsäure vom specifischen Gewichte 1,188 im Wasserbade bei 70°, und unter stetem Umschütteln, das ursprüngliche Reductionsvermögen wieder herzustellen, doch setzt dies voraus, dass nicht durch tiefere Zersetzung schon dem Invertzucker ferner stehende reducirende Substanzen entstanden sind; da dies im Einzelfalle nicht leicht feststellbar ist, so bleibt daher bei derartigen Untersuchungen jedenfalls Vorsicht geboten.

Zu beachten ist, dass nach GILL (a. a. O.) und nach BORNTRAEGER (Z. ang. 1892, 333 und 1895, 103; C. 96, 335) die Gegenwart von Bleizucker oder Bleiessig in Invertzuckerlösungen

(namentlich in verdünnteren) das Reductionsvermögen vermindert, weshalb es stets nöthig ist, vor der Titration alles Blei auszufällen; nach BORNTRAEGER (C. 97 b, 646) geschieht dies am besten mittelst Natriumphosphat Na_2HPO_4, nach ZAMARON (Bl. Ass. 13, 346) mit oxalsaurem Ammonium, nach WENDELER (D. Z. 26, 1542) mit Kaliumoxalat; Natriumsulfat ist weniger geeignet, und Soda vermeidet man nach BORNTRAEGER's Erfahrungen am besten ganz.

Quecksilber-Methoden. Die KNAPP'sche Quecksilberlösung wird von Invertzucker fast im selben Maasse wie von Glykose reducirt, indem 100 ccm je 200 mg Invertzucker in halbprocentiger und 199 mg in einprocentiger Lösung entsprechen, so dass 1 g Invertzucker in einprocentiger Lösung 502,5 ccm reducirt. Gegen SACHSSE'sche Lösung verhält sich dagegen der Invertzucker anders, indem 100 ccm dieser Lösung nur 269 mg in halbprocentiger, und 266 mg in einprocentiger Lösung entsprechen, so dass 1 g Invertzucker in einprocentiger Lösung 376 ccm reducirt.

Für die Bestimmung nach CHAPELLE's Verfahren gilt die Gleichung $y = -0,0085\, x^2 + 3,75\, x + 4,3$, in der x die dem Invertzucker entsprechende Menge Rohrzucker bedeutet (J. ph. VI, 10, 395).

c) Invertzucker neben Glykose.

Genaue Methoden zur Bestimmung von Invertzucker und Traubenzucker neben einander sind nicht bekannt; in ähnlicher Weise, wie bei der Fruktose erwähnt wurde, kann man die Ergebnisse der FEHLING'schen und SACHSSE'schen, oder der KNAPP-schen und SACHSSE'schen Methoden combiniren, und demgemäss je zwei Paare von Gleichungen zusammenstellen.

Auf Angaben CHAPELLE's über die Anwendung seines Verfahrens, unter Benutzung besonderer Factorentabellen, muss verwiesen werden (C. 1900, 1108).

d) Invertzucker neben reducirenden Stoffen.

Bestimmungen dieser Art, die bei der Analyse mancher Producte der Zuckerfabrikation von Werth wären, lassen sich nach PELLET (Bl. Ass. 14, 145) ausführen, indem man den Invertzucker in der oben angegebenen Weise für sich, bei 77 bis 80°, und dann die Gesammtmenge der FEHLING'sche Lösung reducirenden

Substanzen bei 100° ermittelt. Die Resultate können selbstverständlich bestenfalls nur vergleichsweise sein.

Ein Verfahren von MAUMENÉ, das sich auf das verschiedene Verhalten mit Kali und mit Natron bereiteter Kupferlösung gründen sollte, ist, da nach GLENDINNING (C. 95b, 950) solche Unterschiede thatsächlich nicht statthaben, unbrauchbar.

e) Invertzucker neben Dextrin.

Der Nachweis von Dextrin neben Invertzucker, der hauptsächlich für die Prüfung von Honig auf Zusatz von Stärkesyrup wichtig ist, lässt sich nach SIEBEN (Z. 34, 837) auf die Beobachtung gründen, dass echter Honig bei der Vergährung einen optisch inactiven, weder direct, noch nach der Behandlung mit verdünnten Säuren reducirend wirkenden Rückstand hinterlassen soll, während der Gährungsrückstand des unreinen Stärkesyrupes rechtsdrehend ist, und nach der Einwirkung überschüssiger FEHLING'scher Lösung neuerdings stark reducirend wirkt, sobald man ihn mit verdünnter Salzsäure kocht. Die Polarisation des Gährungsrückstandes, und die Bestimmung seines Reductionsvermögens nach der Behandlung mit Salzsäure gestattet, 5 Proc. Stärkesyrup sicher nachzuweisen, die Zerstörung der Fruktose mit Salzsäure (wobei das Dextrin Glykose ergiebt, deren anfängliche Menge daher vermehrt erscheint) 10 Proc., und die Prüfung des vorher invertirten, und mit etwas überschüssiger FEHLING'scher Lösung behandelten Honigs auf neuerliches Reductionsvermögen nach dem Erwärmen mit Salzsäure, jede noch so kleine Menge Stärkesyrup.

Hierbei ist jedoch zu erwähnen, dass, entgegen SIEBEN's Ansicht, zahlreiche Naturhonige vorkommen, die, wie schon weiter oben angeführt wurde, beträchtliche Mengen Dextrine oder dextrinartige Stoffe enthalten; auf diese ist SIEBEN's Methode natürlich unanwendbar, da jene Dextrine mehr oder weniger unvergährbar sind, und daher ebenfalls im Gährungsrückstande verbleiben.

Die optischen Methoden sind nach HERZFELD (Z. 37, 916) nur zum Nachweise grober Verfälschung geeignet, und setzen voraus, dass reiner, d. h. nicht durch Eindicken veränderter Invertzucker vorliege. Im Uebrigen sind die Verfahren für Nachweis und Bestimmung des Dextrins, wie sie bei Besprechung der Glykose aufgezählt wurden, ebenso auch in Gegenwart von Invertzucker anwendbar, ermangeln aber gleichfalls der wünschenswerthen Sicherheit und Genauigkeit.

C. Die Links-Fruktose (l-Fruktose, l-Lävulose).

Die l-Fruktose, $C_6H_{12}O_6$, die zur d-Fruktose in derselben Beziehung steht, wie die l-Glykose oder l-Mannose zur d-Glykose oder d-Mannose, ist zuerst von FISCHER (B. 23, 373) durch Reduction des aus dem Osazone der l-Glykose und der l-Mannose (also aus dem l-Glykosazone) darstellbaren l-Glykosones erhalten worden; auch entsteht sie bei der Vergährung der i-Fruktose (s. diese) mittelst gewöhnlicher Hefe, wobei nur die d-Fruktose vergohren wird, l-Fruktose aber unverändert zurückbleibt (FISCHER, B. 23, 2618 und 3889). Sie verhält sich, wie es scheint, der d-Fruktose völlig analog, ist aber rechtsdrehend, und giebt ein Osazon, das mit jenem der l-Glykose identisch ist. Ihre Configuration drückt FISCHER (B. 24, 2683) durch nachstehendes Bild aus:

$$
\begin{array}{c}
CH_2OH \\
| \\
CO \\
| \\
H-C-OH \\
| \\
HO-C-H \\
| \\
HO-C-H \\
| \\
CH_2OH.
\end{array}
$$

D. Die inactive Fruktose (i-Fruktose, i-Lävulose, α-Acrose).

Die i-Fruktose wurde zuerst von FISCHER und TAFEL (B. 20, 2566) aus dem Dibromide des Acroleïns, $C_3H_4Br_2O$, mittelst Baryt erhalten, und unter dem Namen α-Acrose beschrieben; ihre Bildung erfolgt hierbei nach der Gleichung

$$(C_3H_4Br_2O)_2 + 2\,Ba(OH)_2 = 2\,BaBr_2 + C_6H_{12}O_6.$$

Zur Darstellung der α-Acrose setzt man einer in Eiswasser kalt gehaltenen Lösung von 75 g krystallisirten Barythydrates in 1250 ccm Wasser unter stetem Schütteln 50 g des freien, im Vacuum destillirten Acroleïn-Dibromides tropfenweise zu, vereinigt acht solche Portionen, fällt nach schwachem Ansäuern mit Schwefelsäure allen Baryt mittelst concentrirter Natriumsulfatlösung, verdampft die nach zwölf Stunden abfiltrirte und mit Natron neutralisirte Flüssigkeit auf dem Wasserbade im Vacuum

auf 1500 ccm, versetzt sie nach dem Erkalten mit einer Lösung von 50 g salzsauren Phenylhydrazines und 50 g krystallisirten Natriumacetates in 100 ccm Wasser, filtrirt nach zwölf Stunden von einer harzigen Ausscheidung ab, und erwärmt sodann mit je 150 g der nämlichen Salze. Nach vier Stunden hat sich eine dunkle, krystallinische Fällung gebildet, die man erkalten lässt, mit Wasser wäscht, und auf Thontellern trocknet, wobei eine Ausbeute von etwa 75 g Substanz verbleibt; diese besteht aus den Osazonen der α-Acrose, und der gleichzeitig gebildeten isomeren β-Acrose (s. unten). Bei wiederholtem Ausschütteln mit Aether löst sich das Osazon der letzteren auf, während das der ersteren ungelöst zurückbleibt, und durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol und Wasser, sowie durch drei- bis viermaliges Umkrystallisiren aus Alkohol, gereinigt werden kann. Die spätere genaue Untersuchung dieses Osazones ergab seine Identität mit dem i-Glykosazon aus i-Glykose oder i-Mannose; durch Einwirkung starker Salzsäure lässt es sich in i-Glykoson, durch Reduction mit Zink und Essigsäure in i-Isoglykosamin (α-Acrosamin) überführen, und ersteres geht bei der Reduction, letzteres bei der Behandlung mit salpetriger Säure in i-Fruktose (α-Acrose) über (FISCHER und TAFEL, B. 22, 97; FISCHER, B. 23, 386).

Da das Acroleïn-Dibromid vermuthlich zunächst Glycerinaldehyd oder Glycerose liefert, von der sich dann je zwei Molecüle aldolartig condensiren (FISCHER und TAFEL, B. 20, 2566), so lag es nahe, auch eine directe Condensation der Glycerose einzuleiten. Lässt man Rohglycerose mit 1 Proc. Natron vier bis fünf Tage bei 0° stehen, bis die Lösung nur mehr beim Kochen reducirend wirkt, und behandelt dann bei Siedehitze mit überschüssigem Phenylhydrazin, so erhält man in der That das nämliche Gemisch zweier Osazone, aus dem man jenes der β-Acrose durch wiederholtes Auskochen mit 10 Vol. Essigester ausziehen kann, während das α-Acrosazon oder i-Glykosazon zurückbleibt, und durch Auskochen mit absolutem Alkohol, und Krystallisation aus Alkohol von 96 Proc. gereinigt wird (FISCHER und TAFEL, B. 20, 3384). Die Condensation erfolgt vermuthlich gemäss der Gleichung

$$CH_2OH.CHOH.COH + CH_2OH.CO.CH_2OH$$
$$= CH_2OH.(CHOH)_3.CO.CH_2OH$$

(FISCHER, B. 23, 2128). Durch die schon bei Besprechung der Glykose angeführten eingehenden Arbeiten von WOHL und NEUBERG (B. 33, 3095; 35, 2631) wurde die Entstehung der Acrosen

aus Glycerose, aber auch aus Dioxyaceton (B. 33, 3099) bestätigt; desgleichen auch in gewisser Hinsicht durch Beobachtungen von LOEW (Chz. 23, 566).

Dass α- (neben vorwiegend β-)Acrose nach JACKSON (P. S. 15, 238) bei der Condensation von Glykolose mit verdünnter Sodalösung auftreten soll, wurde schon bei Beschreibung dieser Zuckerart erwähnt.

Ob auch bei den von LOEW entdeckten Condensationen des Formaldehydes (s. unten) i-Fruktose als regelmässiges Nebenproduct entsteht, ist ungewiss; FISCHER (B. 21, 988; 23, 2127), sowie FISCHER und PASSMORE (B. 22, 359) halten dies für sehr wahrscheinlich, LOEW dagegen bestreitet es (B. 22, 470; L. V. 41, 131; N. Z. 29, 174). Sicher aber ist i-Fruktose ein Product aller jener Condensationen des Formaldehydes, in deren Verlaufe LOEW neben Formose (s. diese) auch die sog. Methose auftreten sah; in der Regel begleitet diese die Formose nur in Mengen von 3 bis 4 Proc., in grossen Beträgen (bis zu 20 Proc.) bildet sie sich aber unter gewissen besonderen Umständen, z. B. bei zwölfstündigem Erwärmen einer Lösung von 40 g Formaldehyd in vier Litern Wasser mit 0,5 g Magnesia, 2 bis 3 g Magnesiumsulfat, und 350 bis 400 g granulirtem Blei auf 60° (LOEW, Chz. 13, 285; B. 22, 470), sowie durch Condensation von Formaldehyd mit alkalisch reagirender, Bleioxyd-haltiger Magnesiumsulfat-Lösung (LOEW, L. V. 41, 131; N. Z. 29, 174). Wie nun FISCHER namentlich durch genau vergleichende Untersuchung der Osazone zeigte, ist die sog. Methose nicht, wie LOEW glaubte, eine eigenthümliche Zuckerart, sondern erweist sich als identisch mit i-Fruktose (B. 21, 988; 22, 359; 23, 386 und 2127); LOEW, der diese Schlussfolgerung anfangs bestritt, erkannte sie später als zutreffend an (Chz. 21, 719); völlig sichergestellt wurde sie von NEUBERG (B. 35, 2630) durch Isolirung des Methylphenyl-Osazones, dessen Entstehung auf den Ketosen-Charakter der ursprünglich entstandenen Zucker einen bestimmten Rückschluss ermöglicht (was beim Phenyl-Osazone bekanntlich nicht der Fall ist).

Dass aus i-Isoglykosamin, dem Reductionsproducte des synthetischen i-Glykosazones, mittelst salpetriger Säure i-Fruktose dargestellt werden kann, ist bereits weiter oben erwähnt worden.

Verreibt man, nach GORUP-BESANEZ (A. 118, 257), Mannit mit Platinmohr in einer Schale, und befeuchtet das Gemenge mit Wasser, so tritt unter Entwickelung von Kohlensäure und Ameisen-

säure eine heftige Reaction ein, die sich jedoch erst nach einigen Wochen gänzlich vollendet, und neben Mannitan, $C_6H_{12}O_5$, und einer zweibasischen Säure, der Mannitsäure, $C_6H_{12}O_7$ (?), angeblich eine optisch-inactive Zuckerart $C_6H_{12}O_6$ entstehen lässt. Dieser, von GORUP-BESANEZ Mannitose genannte Zucker, den der genannte Forscher auch durch Oxydation von Mannit mit Salpetersäure als optisch-inactiven Syrup erhalten haben will, ist jedoch, wie u. a. aus den Untersuchungen DAFERT's (B. 17, 227; Z. 34, 574) hervorgeht, mit i-Fruktose nicht identisch; als weitere Oxydationsproducte wurden von DAFERT beobachtet: Mannitan-ähnliche Stoffe, ein optisch-inactiver, gährungsfähiger, nicht reducirender Gummi, Oxalsäure, Glykolsäure (?), i-Weinsäure, eine Säure $C_6H_{10}O_7$ (?), Mannitsäure (?), und eine Zuckersäure (wohl Mannozuckersäure). Durch Behandlung von Mannit mit Sublimat in concentrirter Lösung bei 150° vermochte FONZÈS-DIACON keine Mannitose zu erhalten (Bl. III, 15, 762). Keine i-Fruktose, sondern wahrscheinlich d-Fruktose, ist auch das Product der Oxydation des Mannites mit Kaliumpermanganat, Wasserstoffsuperoxyd, und Brom (DAFERT, a. a. O. und B. 19, 911; IWIG und HECHT, B. 14, 1760 und 19, 471; BODENBENDER, Z. 14, 812; FISCHER, B. 23, 2125), sowie mit elektrolytischem Sauerstoff (RENARD, A. ch., V. 17, 289), und mit Nitrosocampher (CAZENEUVE, C. r. 109, 185). Auch die Oxydation des d-Sorbites ergiebt keine i-Fruktose, sondern vermuthlich nur d-Fruktose (FISCHER, B. 23, 3684); die sterischen Formeln des Sorbits und Mannits zeigen übrigens, dass die, zur Bildung von i-Fruktose nöthige Entstehung von l-Fruktose neben d-Fruktose, bei der Oxydation der genannten Alkohole nicht zu erwarten ist.

Die i-Fruktose hat die Formel und Moleculargrösse $C_6H_{12}O_6$ (KLOBUKOW, Z. Ph. 5, 28), und ist ein weisser oder gelblicher, sehr süsser Syrup, der sich in Wasser und Alkohol leicht löst, durch Aether in Gestalt unbeständiger, sehr zerfliesslicher Flocken gefällt wird, optisch-inactiv ist, schon in der Kälte reducirend wirkt, und mit Hefe zur Hälfte vergährt, indem l-Fruktose zurückbleibt; anhaltendes Kochen mit Salzsäure zerstört sie gänzlich; mit Natriumamalgam entsteht i-Mannit (Acrit, Smp. 164°), dessen Oxydation zu den Mannonsäuren und Mannosen, sowie mittelst dieser zu den Glykonsäuren und Glykosen führt, demnach für die Synthese der Zuckerarten von hoher Wichtigkeit ist (FISCHER und TAFEL, B. 22, 97; FISCHER, B. 23, 386).

Durch Kochen mit Phenylhydrazin erhielt FISCHER (a. a. O.)

i-Phenyl-Glykosazon, durch Kochen mit Methylphenyl-Hydrazin NEUBERG (B. 35, 2631) i-Fruktose-Methylphenyl-Osazon, $C_{20}H_{26}N_4O_4$, das auch aus dem Oson der i-Glykose, nicht aber aus dieser selbst gewinnbar ist; aus zehnprocentigem Weingeist krystallisirt es in feinen, gelben, rothstichigen Nadeln vom Smp. 158°.

E. Die Rechts-Sorbinose (d-Sorbose, d-Sorbin).

1. Vorkommen und Entstehung; Darstellung; Formel; Synthese.

Vorkommen und Entstehung. Die Sorbinose wurde zuerst von PELOUZE (C. r. 34, 377) aus dem Safte von Vogelbeeren isolirt, den er 13 bis 14 Monate lang auf flachen Schüsseln der Gährung überlassen hatte; späteren Forschern gelang die Darstellung auf diesem Wege nicht oder nicht regelmässig, und erst FREUND (M. 11, 560) wies nach, dass der Saft kein höheres specifisches Gewicht als 1,06 bis 1,09 haben dürfe, weil sonst gewisse Pilze, die vermittelst einer Oxydationsgährung die Entstehung der Sorbinose herbeiführen, nicht gedeihen, während bei genauer Einhaltung dieser Concentration binnen zehn bis zwölf Monaten Krystallisation stattfindet, worauf man die Krystalle waschen, abpressen, und durch Umkrystallisiren reinigen kann.

Im Vogelbeersafte selbst ist die Sorbinose nach PELOUZE, BYSCHL (J. pr. I, 62, 504) und BERTRAND (Chz. 22, R. 203) nicht fertig gebildet enthalten, nach DOEBNER (B. 27, 345) kommt sie aber in kleiner Menge in ihm vor, sobald sich die Beeren gelb zu färben beginnen. DELFFS (B. 4, 799) vermuthete, sie entstehe unter Wasseraufnahme aus dem Aethylester der Aepfelsäure, der bei der Gährung dieser in den Vogelbeeren reichlich enthaltenen Säure in grösserer Menge auftritt. Schon BOUSSINGAULT (C. r. 74, 939) hat jedoch darauf hingewiesen, dass die unter dem Einflusse der Pilzvegetation Sorbinose liefernde Substanz der d-Sorbit, $C_6H_{14}O_6$, sei, der bereits in frischen Vogelbeeren vorkomme, und als nächstes Reductionsproduct der Sorbinose angesehen werden könne. An der Richtigkeit dieser Anschauung ist um so weniger zu zweifeln, als es seither wirklich gelungen ist, Sorbinose in Sorbit überzuführen (s. weiter unten), und diesen als identisch mit dem natürlichen d-Sorbit zu erweisen, der einen Bestandtheil z. B. fast aller Rosaceen bildet, und an sich linksdrehend, auf Boraxzusatz aber rechtsdrehend ist (VINCENT und DELACHANAL,

C. r. 108, 147 und 354; 109, 676; 114, 486; MEUNIER, C. r. 108, 148; HITZEMANN und TOLLENS, B. 22, 148; FISCHER und STAHEL, B. 24, 2144).

Der die Oxydationsgährung bewirkende Mikroorganismus ist weder ein Schimmelpilz, wie noch FREUND annahm (a. a. O.), noch eine Mycoderma-Art, wie MATROT glaubte (C. r. 125, 874), vielmehr, wie BERTRAND (C. r. 122, 900; Bl. Ass. 17, 385; Chz. 22, R. 203) und EMMERLING (B. 32, 541) nachwiesen, eine Bacterie, und zwar Bacterium xylinum, das in den Saft stets von aussen, am häufigsten durch Insecten (z. B. Essigfliegen) eingeschleppt wird, und sich in vielen gährenden Producten regelmässig vorfindet, z. B. im Weinessig nach BERTRAND, und in den Kahmhäuten säuernder Gurken nach TOLLENS und SMITH (B. 33, 1285; Z. 50, 525).

Dass reiner d-Sorbit thatsächlich durch Bact. xylinum zu Sorbinose oxydirt wird, zeigten SEIFERT (C. 97 b, 871) und MATROT (a. a. O.); Bact. Pasteurianum, Kützingianum, acetosum und aceti sind hierzu nach SEIFERT ausser Stande, ebenso Mycoderma vini, das nur Verbrennung, aber keine Oxydation bewirkt (BERTRAND, C. r. 126, 653).

Die Oxydation von Sorbit zu Sorbinose auf chemischem Wege, die VINCENT und DELACHANAL (C. r. 111, 51) mittelst Bromwasser, FREUND (M. 11, 560) mittelst Salpetersäure und Kaliumpermanganat versuchten, gelang bisher nicht; hingegen erhielt DAFERT bei der Oxydation des Mannits mit Salpetersäure, im Rückstande von der Alkoholgährung der Fruktose einen Körper, den er, nach Drehung und Reductionsvermögen, sowie den übrigen Eigenschaften nach, als Sorbinose zu betrachten geneigt war.

Darstellung. Zur Darstellung der Sorbinose kann man entweder vom Vogelbeersafte ausgehen oder vom d-Sorbit. Nach MATROT und BERTRAND (a. a. O.) lässt man den auf 1,05 bis 1,06 specifisches Gewicht eingedampften Saft einige Tage stehen, bis das Pektin ausgefallen und die alkoholische Gährung der vergährbaren Zuckerarten vollendet ist, impft die in flache Schüsseln abgegossene klare Lösung mit einer kräftigen Reincultur von Bacterium xylinum, und lässt sie bei 30° so lange stehen, bis das Maximum des Reductionsvermögens erreicht ist; man klärt dann mit Bleiacetat, fällt das überschüssige Blei genauestens mit Schwefelsäure, und concentrirt das neutrale Filtrat im Vacuum; die Ausbeute beträgt bis 80 Proc. des vorhandenen Sorbits.

Besitzt man reinen Sorbit, so löst man 100 g in 500 ccm

Wasser, setzt 500 ccm Hefenabkochung, 2 g Asparagin, 4 g Pepton, und je 0,4 g Magnesiumsulfat und Kaliumphosphat zu, impft die sterilisirte Lösung nach dem Erkalten mit einer Reincultur von Bact. xylinum, lässt einige Monate bei 28 bis 30° stehen, kocht auf, und lässt das concentrirte Filtrat krystallisiren; die Ausbeute beläuft sich auf etwa 30 Proc. (LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN, R. 19, 3).

Formel. Die von PELOUZE aufgestellte Formel $C_6H_{12}O_6$ fand FISCHER (B. 20, 828) bestätigt, auch ist die nach RAOULT's Methode bestimmte Moleculargrösse die von dieser Formel verlangte (PATERNO und NASINI, B. 21, 2158). Die Constitution der Sorbinose ist $CH_2OH.(CHOH)_3.CO.CH_2OH$, man hat also diesen Zucker als eine der Fruktose isomere Ketose anzusehen (KILIANI und SCHEIBLER, B. 21, 3276); FISCHER (B. 27, 3220) hielt auch die Formel $CH_2OH.CHOH.CO.(CHOH)_2.CH_2OH$ für nicht ausgeschlossen; nach BERTRAND (Chz. 22, 309), sowie LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN (R. 19, 1; Z. 50, 519) kann diese jedoch nicht in Betracht kommen, und die Configuration ist

$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ CO \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ CH_2OH. \end{array}$$

Synthese. Wie LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN (R. 19, 1) beobachteten, findet unter dem Einflusse verdünnter Alkalien eine theilweise wechselseitige Umlagerung von d-Sorbinose in d-Gulose, d-Idose und l-Galaktose statt, und umgekehrt, so dass auf diesem Wege die synthetische Darstellung der d-Sorbinose möglich ist; als erstes Beispiel eines directen Ueberganges aus der Dulcit- in die Mannit-Reihe, und umgekehrt, ist diese Reaction von grosser Bedeutung.

2. Physikalische Eigenschaften.

Die Sorbinose bildet nach BERTHELOT (C.r. 45, 268) prachtvolle farblose, harte, rhombische Krystalle von sehr süssem Geschmacke, deren specifisches Gewicht nach ihm bei 15° C. 1,654

beträgt, während LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN (a. a. O.) bei 17° C. 1,612 fanden; der Schmelzpunkt liegt nach diesen Autoren bei 154°, und ebenso nach COUNCLER (Chz. 20, 586), der bei 157° unter Röthung und Gasentwickelung beginnende Zersetzung beobachtete.

In Wasser ist die Sorbinose nach BERTHELOT leicht, in kaltem und heissem Alkohol schwer löslich; 10 ccm bei 17° gesättigter Lösung in Wasser, absolutem Alkohol, und Methylalkohol enthalten nach LOBRY DE BRUYN 5,50, 0,025 und 0,130 g. Die specifischen Gewichte wässeriger, 5, 9,97, 19,90, 29,98, 39,93, und 50 Proc. Sorbinose enthaltender Lösungen fanden TOLLENS und SMITH (B. 33, 1289) $d^{20}_4 = 1,0176$, 1,0381, 1,0804, 1,1264, 1,1745, und 1,2268; die gesättigte wässerige Lösung zeigt nach BERTHELOT bei 15° $d = 1,372$.

Die Verbrennungswärme ist bei constantem Volum 3714,5 cal. für 1 g und 668,6 Cal. für 1 g-Mol., bei constantem Drucke 668,6 Cal. für 1 g-Mol., und die Bildungswärme 309,4 Cal. (STOHMANN und LANGBEIN, J. p. II, 45, 305).

Die Rotation fand BERTHELOT (A. ch. III, 35, 232) für eine Lösung von 0,2391 g in 0,7609 g Wasser, $\alpha_j = -35,97°$, und später für $c = 24$ $\alpha_j = -46,9°$, wobei die Temperatur keinen merklichen Einfluss ausübte. Nach WEHMER und TOLLENS (A. 243, 314) ergiebt eine Lösung von 4,9785 g zu 50 ccm $\alpha_D = -43,4°$, nach LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN (a. a. O.) eine solche von 1 bezw. 4 g zu 100 ccm $\alpha^{17}_D = -40,3$ bezw. $-42,7°$, nach COUNCLER (a. a. O.) eine solche von 10 g zu 100 ccm $\alpha^{16}_D = -42,57$, nach TANRET (Bl. III, 27, 392) eine ebensolche $\alpha_D = -42,2°$. Systematische Untersuchungen von TOLLENS und SMITH (B. 33, 1289) führen zu der Formel $\alpha^{20}_D = -(42,65 + 0,047\,p + 0,000\,07\,p^2 - [t - 20]\,0,02)$, der gemäss α_D mit sinkender Concentration und mit steigender Temperatur abnimmt, und zwar für je 1° C. um 0,02°; für $c = 100$ ergiebt sich $\alpha^{20}_D = -47,829°$. Für eine gesättigte Lösung von Sorbinose in Alkohol von 85 Proc. beobachtete ADRIANI Rechtsdrehung, $\alpha^{13}_D = +41,8°$ (R. 19, 184).

Beim Erhitzen schmilzt die Sorbinose zunächst unverändert, und erst bei 157° nach COUNCLER, bei 180° nach PELOUZE, entsteht unter Wasserverlust Pyrosorbin, $C_{32}H_{36}O_{15}$ (?), eine amorphe, dunkelrothe, in Wasser, Alkohol und Säuren unlösliche, in Alkalien mit brauner Farbe lösliche Masse, die bei weiterer Temperatursteigerung caramelartige Zersetzungsproducte liefert. Primär bildet sich vermuthlich ein dem Lävulosan analoges Sorbinosan,

dessen Trinitrat WILL und LENZE (B. 31, 68) nach ihrem Verfahren bei 0°, besser bei 15°, als weisse, krystallisirte, dem β-Lävulosan-Trinitrate ähnliche Masse vom Smp. 40 bis 45° erhielten.

3. Verhalten gegen Reagentien.

Durch Natriumamalgam wird Sorbinose nach VINCENT und DELACHANAL (C. r. 111, 51) in d-Sorbit übergeführt, zugleich entsteht aber auch d-Idit (BERTRAND, C. r. 126, 702; LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN, R. 19, 1), dessen linksdrehendes Acetat vom rechtsdrehenden des d-Sorbits durch Krystallisation leicht getrennt werden kann (TANRET, a. a. O.); die Reduction verläuft nach FREUND (M. 11, 571) sehr leicht, ergiebt jedoch den Sorbit, auch wenn man ihn mittelst seines krystallisirten Dibenzals nach der Vorschrift MEUNIER's (C. r. 108, 148) reinigt, zunächst in gallertartiger Form, die nur ausnahmsweise von selbst, in der Regel aber nur durch Berührung mit schon fertigen Krystallen, in die krystallinische übergeht. Krystallisationsfähiger scheint nach LOBRY DE BRUYN der durch Zerlegung seines Tribenzals oder Triformals gewonnene Sorbit zu sein.

Mittelst Chlor und Silberoxyd entsteht Glykolsäure (HLASIWETZ und HABERMANN, A. 155, 129); Bromwasser veranlasst innerhalb acht Tagen keine Veränderung (KILIANI und SCHEIBLER, B. 21, 3276), Jod in Borax-haltiger Lösung wirkt nicht ein (ROMYN, F. 36, 350). Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu inactiver Weinsäure, concentrirte (vom specifischen Gewicht 1,32) zu Rechtsweinsäure, Traubensäure, Oxalsäure und Aposorbinsäure (DESSAIGENS, A. Spl. 2, 242); diese ist eine zweibasische Säure, $C_5H_8O_7$, krystallisirt in rhombischen Blättchen vom Smp. 110°, die sich in 1,63 Theilen Wasser von 15° C. lösen, giebt ein in Wasser leicht lösliches, krystallisirtes Ammoniumsalz $C_5H_7(NH_4)O_7$, ein in weissen Blättern krystallisirendes Calciumsalz $C_5H_6CaO_7 + 4H_2O$, und die amorphen Verbindungen $C_5H_6Ag_2O_7$ und $C_5H_4Pb_2O_7 + H_2O$. Möglicherweise ist die Aposorbinsäure identisch mit jener Trioxyglutarsäure, die SCHEIBLER und KILIANI (B. 21, 3276) bei der Oxydation von Sorbinose mit zwei Theilen Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1,39 bei 35° in kleiner Menge erhielten und für dieselbe Säure erklärten, die auch durch Oxydation von Arabinose und Rhamnose entsteht; die Eigenschaften stimmen jedoch nicht vollkommen überein, so z. B. fanden SCHEIBLER und KILIANI den Smp. 127°, und die Identität ist

daher jedenfalls noch sehr fraglich; LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN (a. a. O.) erklären sie für ganz ausgeschlossen, und jedenfalls kann aus

CHO		CH_2OH
H—C—OH		CO
HO—C—H		HO—C—H
HO—C—H	und	H—C—OH
CH_2OH		HO—C—H
		CH_2OH
l-Arabinose		d-Sorbinose

unmöglich die nämliche Trioxyglutarsäure entstehen.

Mit ätherischem Bromwasserstoff zeigt Sorbinose die nämliche Purpurfärbung wie d-Fruktose und andere Ketosen (FENTON und GOSTLING, S. 73, 556). Beim anhaltenden Kochen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure giebt sie etwas Lävulinsäure (TOLLENS und WEHMER, B. 19, 708 und Z. 38, 442; WEHMER, C. 87, 476; TOLLENS und SMITH, a. a. O.), auch wird eine kleine Menge Furol gebildet (TOLLENS, N. Z. 19, 159), und nach DÜLL (Chz. 19, 216), unter den für d-Fruktose (s. diese) angegebenen Bedingungen, auch ziemlich viel Oxymethyl-Furol; concentrirte Säuren wirken verkohlend. Bei der Reduction mit rauchender Jodwasserstoffsäure entsteht, nach DESSAIGNES (a. a. O.), unter Abscheidung von Jod, Mannit; KILIANI und SCHEIBLER (B. 21, 3280) erhielten leicht und vollständig ein Hexyljodür, $C_6H_{13}J$, das durch Salpetersäure mit grosser Heftigkeit oxydirt, und durch Natriumamalgam zu einer amorphen, klebrigen, zähen Masse reducirt wurde, und vermuthlich mit jenem Jodüre identisch war, zu dem HITZEMANN und TOLLENS (B. 22, 1048) durch Reduction des d-Sorbits gelangten.

Verdünnte Alkalien bewirken eine theilweise Umlagerung der d-Sorbinose in l-Galaktose, d-Gulose, d-Idose, und vermuthlich auch in l-Tagatose (s. unten); die Reaction ist eine umkehrbare (LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN, R. 19, 1). Concentrirte Alkalien zersetzen Sorbinose unter Gelbfärbung, die noch bei 0,002 Proc. des Zuckers deutlich bemerkbar sein soll; beim Erwärmen entsteht Caramel. Durch Kupferoxydhydrat wird Sorbinose sehr rasch und energisch, und beim Erwärmen auch schon in neutraler Lösung oxydirt, wobei viel Kohlensäure und Ameisensäure, eine Säure $C_3H_4O_6$ (Glycerinsäure?), und noch andere saure Substanzen gebildet werden (HABERMANN und HÖNIG, M. 5, 208).

4. Gährung.

Mittelst gewöhnlicher Bierhefe beobachteten PELOUZE und BERTHELOT keine, STONE und TOLLENS (A. 249, 265; Z. 38, 1162) eine sehr langsame und unreine, vermuthlich von anwesenden Spaltpilzen verursachte Gährung; von den durch FISCHER und THIERFELDER (B. 27, 2031) geprüften zwölf reinen Hefenarten vermochte keine einzige, die Sorbinose in Gährung zu versetzen; die Angaben DUBOURG's, dass echte Hefen durch systematische Züchtung an die Vergährung von Sorbinose zu gewöhnen seien, werden ebenso bestritten wie die auf d-Galaktose bezüglichen (s. bei dieser).

Durch Schimmelpilze, z. B. die verschiedenen Amylomyces-Arten, wird Sorbinose nicht angegriffen (SITNIKOFF und ROMMEL, Bl. Ass. 18, 1049).

Auch gegen die meisten Spaltpilze ist Sorbinose sehr resistent (BOKORNY, Pf. 66, 427). Die Arten des Bac. coli vergähren sie etwas, die des Bac. typhosus ziemlich leicht und ohne Säurebildung (PROSKAUER, C. 97, 329), ebenso der sogen. Mannitbacillus, der aber keinen Mannit, sondern nur Alkohol liefert (GAYON und DUBOURG, Chz. 25, R. 248).

Bei einer Gährung mit Milchsäurefermenten erhielt BERTHELOT (A. ch. III, 50, 350) viel Milchsäure, etwas Buttersäure, und ein wenig Alkohol.

5. Die Verbindungen der Sorbinose.

Ein Sorbinose-Nitrat scheint primär beim Nitriren von Sorbinose nach dem Verfahren von WILL und LENZE (B. 31, 68) zu entstehen, geht aber alsbald in das oben beschriebene Sorbinosan-Trinitrat über.

Sorbinose-Acetate und Butyrate stellte BERTHELOT dar, beschreibt sie jedoch nicht näher.

Sorbitartrinsäure erhielt BERTHELOT durch Erhitzen von Sorbinose mit Weinsäure auf 100°; sie reducirt Kupferlösung und giebt ein wasserlösliches Calciumsalz.

Methyl-Sorbinosid, $C_7H_{14}O_6$; erwärmt man einen Theil Sorbinose mit zehn Theilen Methylalkohol (1 Proc. Salzsäure enthaltend) einige Minuten auf dem Wasserbade, lässt hierauf 15 Stunden bei Zimmertemperatur stehen (wobei etwa 5 Proc. des Zuckers ungelöst bleiben), behandelt mit Silbercarbonat und

Thierkohle, verdampft im Wasserbade, kocht den Syrup 15 Minuten mit 50 Theilen Essigester aus, und krystallisirt die beim Abkühlen ausgeschiedenen Krystalle aus 40 Theilen heissem Aceton um, so erhält man Methyl-Sorbinosid in viereckigen Platten oder wasserklaren dicken Tafeln vom Smp. 120 bis 122°; es löst sich leicht in Wasser und heissem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol, kaum in Aceton und Essigester, zeigt für $c = 9,1$ die Drehung $\alpha_D^{20} = -88,5^0$ und wird durch Emulsin und Hefeninfusion nicht zerlegt.

In der essigätherischen Mutterlauge scheint eine isomere Verbindung zu verbleiben (FISCHER, B. 28, 1159; Z. 45, 531).

Sorbinose-Mercaptale existiren nach FISCHER nicht (B. 27, 674).

Sorbinose-Monoformal oder Monoformal-Methylen-Sorbosid bildet weisse Nadeln vom Smp. 54°, und zeigt für $c=2$ in Wasser $\alpha_D = -25^0$ (LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN, R. 22, 159).

Sorbinose-Chloral und -Bromal erwähnt HANRIOT (C. r. 122, 1127), macht jedoch keine genaueren Angaben.

Sorbinose-Resorcin gleicht völlig den analogen Verbindungen der anderen Zuckerarten (FISCHER und JENNINGS, B. 27, 1359).

Sorbinose-Phloroglucin, $C_{36}H_{34}O_{17}$ (?), erhielt COUNCLER (Chz. 20, 586) ebenso wie die Fruktose-Verbindung; enthält es auch nur Spuren Chlor, so tritt beim Aufbewahren Zersetzung ein, wobei ein Anhydrid-artiger Körper, jedoch kein Oxymethyl-Furol-Phloroglucin entsteht.

Sorbinosimin, $C_6H_{13}NO_5$. Nach LOBRY DE BRUYN und VAN LEENT (R. 15, 81; Z. 46, 674) löst sich Sorbinose nur schwierig in ammoniakalischem Methylalkohol, etwa 2 g in 200 ccm; auf Zusatz von Aether scheiden sich allmählich mikrokrystallinische Kügelchen der Verbindung aus, die sich im Exsiccator in einer Ammoniak-Atmosphäre trocknen lässt; sie ist sehr unbeständig, und zerfällt an der Luft unter Abspaltung von Ammoniak.

Sorbinose-Ureïde können nach SCHOORL nicht dargestellt werden (R. 22, 31).

Sorbinose-Phenyl-Hydrazon scheidet sich nach TANRET (Bl. III, 27, 392) aus Lösungen von Sorbinose und Phenylhydrazin krystallinisch ab, und ist linksdrehend; substituirte Hydrazone vermochten LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN nicht ab-

zuscheiden (R. 15, 226), obwohl, wie die Bildung der Osazone zeigt, mindestens einige von ihnen existiren müssen.

Sorbinose-Phenyl-Osazon, $C_{18}H_{22}N_4O_4$, das identisch mit d-Gulosazon und d-Idosazon ist, entsteht beim zweistündigen Erwärmen von einem Theile des Zuckers mit drei Theilen salzsaurem Phenylhydrazin, fünf Theilen krystallisirtem Natriumacetat, und zehn Theilen Wasser im Wasserbade, als rothes, beim Erkalten erstarrendes Oel. Aus warmem Aceton mit Aether vorsichtig gefällt, krystallisirt es in kugeligen Aggregaten feiner gelber Nadeln, die bei 162° sintern, bei 164° schmelzen, und in kaltem Wasser, Benzol, Chloroform, und Aether fast unlöslich, in heissem Wasser etwas, und in heissem Alkohol und Aceton leicht löslich sind; nach LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN enthalten 10 ccm gesättigter Lösung in Wasser von 100°, und in absolutem Alkohol und Methylalkohol von 17°, je 22, bezw. 102 und 170 mg (R. 19, 1). In Eisessig gelöst zeigt das Osazon nach FISCHER Linksdrehung; in Pyridin-Alkohol fand NEUBERG (B. 32, 3384) gemäss seiner Vorschrift —0° 15′, in Methylalkohol LOBRY DE BRUYN $\alpha_D = -6°$ für $c = 0{,}4$. Das Sorbinosazon reducirt FEHLING'sche Lösung, und wird durch starke Salzsäure in Sorbinoson verwandelt (FISCHER, B. 17, 579; FISCHER und TAFEL, B. 20, 821 und 2566; FISCHER, B. 21, 2631 und 22, 87); von den Osazonen der d-Glykose und d-Galaktose ist Sorbinosazon, anfänglichen Vermuthungen entgegen, völlig verschieden.

Sorbinose-Bromphenyl-Osazon krystallisirt (viel leichter als das Phenyl-Osazon, und ohne jemals gelatinös auszufallen) in gelben Nadeln vom Smp. 181°, löst sich leicht in organischen Solventien und in heissem Wasser, kaum in kaltem Wasser, und ist rechtsdrehend (NEUBERG und HEYMANN, C. 1902, 1241).

Sorbinose-Methylphenyl-Osazon, $C_{20}H_{26}N_4O_4$, gewann NEUBERG (B. 35, 964) auf dieselbe Weise wie die Fruktose-Verbindung; es ist ein gelbrothes, in absolutem Alkohol lösliches Oel, und erstarrt noch nicht bei —80°.

Sorbinose-Cyanhydrin entsteht nach SCHEIBLER und KILIANI (a. a. O.) mit grosser Leichtigkeit, ist aber unkrystallinisch und sehr zersetzlich.

Sorbinosate. TOLLENS und SMITH (B. 33, 1285) vermochten weder eine dem Fruktose-Calcium ähnliche Verbindung mit Kalk, noch denen der Fruktose analoge Doppelsalze zu erhalten. Nach BERTHELOT werden Kalk, Baryt, Bleioxyd und Kupferoxyd reich-

lich gelöst, ebenso Kochsalz, mit dem ein in Würfeln krystallisirendes Doppelsalz anschiesst; auf Zusatz von ammoniakalischem Bleiessig fällt eine Bleiverbindung aus.

6. Nachweis und Bestimmung der Sorbinose.

Die Sorbinose reducirt FEHLING'sche Lösung schon in der Kälte, jedoch viel schwächer wie etwa Traubenzucker, zeigt im Uebrigen fast alle Reductionserscheinungen der d-Fruktose, und giebt auch mit Resorcin und Salzsäure die nämliche Farbenreaction wie diese (TOLLENS, Z. 41, 895 und B. 33, 1285; ROSIN, H. 38, 555). Bei der Osazonprobe nach MAQUENNE (C. r. 112, 799) scheidet 1 g Sorbinose 0,82 g Osazon ab.

Quantitativ lässt sich Sorbinose in einprocentiger Lösung nach ALLIHN-SOXHLET's Verfahren gewichtsanalytisch bestimmen; zwischen den Milligrammen Zucker (x) und Kupfer (y) besteht die Beziehung: $x = 0{,}649\,y + (y - 77)^2 . 0{,}00018$, wobei $y - 77$, auch wenn $y > 77$ ist, negativ gerechnet werden muss (TOLLENS und SMITH, B. 33, 1292).

Zur Trennung der Sorbinose von anderen Zuckern eignen sich in manchen Fällen die mit substituirten Hydrazinen entstehenden Hydrazone der Letzteren (LOBRY DE BRUYN, B. 15, 226).

F. Die Links-Sorbinose (l-Sorbinose, Pseudo-Tagatose, ψ-Tagatose).

Erwärmt man nach LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN (R. 16, 262 und 19, 1; Z. 47, 1026 und 50, 513) d-Galaktose in 20procentiger wässeriger Lösung mit nicht mehr als 3 Proc. des Zuckers an Kalihydrat drei Stunden auf 70°, lässt aus der dann schwach sauren Lösung (die annähernd $\alpha_D = +37{,}5°$, und ein Reductionsvermögen von etwa 80 Proc. des anfänglichen zeigt) die unveränderte Galaktose auskrystallisiren, extrahirt die Mutterlauge mit Methylalkohol und Aceton, vergährt die im Rückstande verbliebene restliche Galaktose, und dickt den Syrup ein, so krystallisiren nach längerem Stehen zunächst 6 bis 8 Proc. einer Zuckerart, die anfangs Pseudo-Tagatose (ψ-Tagatose) genannt, später aber nach allen ihren Eigenschaften als l-Sorbinose erkannt wurde. Die Mutterlauge der l-Sorbinose mit Methylalkohol aufgenommen, und nach dessen Verjagung concentrirt, lässt allmählich noch etwa 0,5 Proc. der viel löslicheren

d-Tagatose krystallisiren, in deren Rückstand dann noch geringe Mengen Galtose verbleiben (s. unten).

Um die l-Sorbinose von Resten d-Tagatose zu trennen, löst man einen Theil des Zuckers in einem Gemenge von fünf Theilen absolutem Methylalkohol und zwei Theilen Anilin, aus dem die l-Sorbinose sofort völlig rein auskrystallisirt. Sie hat die Formel und Moleculargrösse $C_6H_{12}O_6$, die Configuration

$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ CO \\ | \\ H—C—OH \\ | \\ HO—C—H \\ | \\ H—C—OH \\ | \\ CH_2OH, \end{array}$$

und bildet sehr schöne, weisse, süss schmeckende, rhombische Krystalle vom Smp. 154 bis 156°, und vom specifischen Gewichte 1,612 bei 17°; 100 ccm der bei 17° gesättigten Lösungen in Wasser, absolutem Alkohol, und Methylalkohol enthalten 55,8, 1,32, und 0,26 g des Zuckers. Die wässerige Lösung zeigt für $c = 1$ und 4 $\alpha_D^{17} = +42{,}3$ und $+40{,}1°$, und besitzt keine Multirotation; bei 60° ist die Drehung keine merklich veränderte.

In wässeriger Lösung 18 Stunden auf 100° erhitzt, wird die l-Sorbinose nicht umgelagert. Die Reduction mit Natriumamalgam führt zum l-Idit und l-Sorbit, $C_6H_{14}O_6$; letzterer krystallisirt leicht, und giebt auch ein krystallisirtes Dibenzal (Smp. 160°; $\alpha_D = -28°$), Tribenzal, und Triformal (Smp. 203°; $\alpha_D = +30°$, für $c = 0{,}4$ in Methylalkohol). Die Oxydation mit Salpetersäure ergiebt keine Schleimsäure; Jod in Borax-haltiger Lösung wirkt nicht oxydirend.

Kochende verdünnte Säuren zerstören die l-Sorbinose. Verdünnte Alkalien bewirken eine theilweise Umlagerung, als deren Producte d-Galaktose, l-Idose und l-Gulose nachgewiesen sind.

Mit reiner Hefe ist die l-Sorbinose unvergährbar (LINDNER, C. 1901, 55 und 404); mit gewöhnlicher (Spaltpilz-haltiger?) Hefe, und mit Leuchtbacterien beobachtete LOBRY DE BRUYN langsame Vergährung.

l-Sorbinose-Acetat konnte bisher nicht isolirt werden,

dagegen bildet l-Methyl-Sorbinosid schöne Krystalle vom Smp. 119°; sein specifisches Drehungsvermögen ist $\alpha_D = -88{,}5^0$.

Monoformal-Methylen-l-Sorbinosid krystallisirt ziemlich langsam in weissen Nadeln vom Smp. 81°, und zeigt für $c = 2$ (in Wasser) $\alpha_D = +25^0$ (R. 22, 159).

l-Sorbinose-Phenyl-Osazon ist identisch mit l-Idosazon und l-Gulosazon (s. bei diesem).

l-Sorbinose reducirt FEHLING'sche Lösung etwas stärker wie d-Galaktose, und giebt, wie alle Ketosen, die Reaction SELIWANOFF's.

G. Die inactive Sorbinose (i-Sorbinose).

Beim Verdunsten einer Lösung gleicher Theile d- und l-Sorbinose erhielten LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN (R. 19, 1; Z. 50, 513) die i-Sorbinose in weissen Krystallen vom Smp. 154° und dem specifischen Gewichte 1,638 bei 17°. Durch Untersuchung der Lösungscurven zeigte ADRIANI (R. 19, 185), dass diese Verbindung eine racemische ist; für die Gruppe der Zuckerarten konnte ein solcher Nachweis in diesem Falle zum ersten Male mit Sicherheit erbracht werden.

Monoformal-Methylen-i-Sorbinosid gewannen die erstgenannten Autoren durch Mischen gleicher Theile der Componenten; seine Krystalle schmelzen erst bei 81°, optische Activität ist nicht vorhanden (R. 22, 159).

H. Die Pseudofruktose (ψ-Fruktose).

Bei der theilweisen Umlagerung von d-Glykose oder d-Fruktose durch verdünnte Alkalien oder Bleioxydhydrat entstehen ausser d-Mannose auch noch mehrere Ketosen, darunter die Pseudofruktose und die Glutose (s. unten).

Aus d-Glykose wurde Pseudofruktose bisher nur mittelst verdünnter Alkalien erhalten; sie verbleibt nach dem Ausziehen des Zuckersyrups mit Aceton bei der d-Fruktose, und wird durch Kalk mit ihr zusammen als unlösliche Verbindung gefällt; der aus dieser dargestellte syrupöse Zucker zeigt nur $\alpha_D = -40^0$, liefert ein Osazon vom Smp. 160°, dessen Drehung für $c = 0{,}5$ in methylalkoholischer Lösung $\alpha_D = -5{,}3^0$ beträgt, und giebt alle Reactionen der Ketosen. Die Reindarstellung der Pseudofruktose gelang bisher noch nicht (LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN, R. 16, 162; Z. 47, 1026).

I. Die Glutose.

Die Glutose entsteht nach LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN (R. 16, 262; Z. 47, 1026) bei allen Umsetzungen der d-Glykose, d-Mannose und d-Fruktose durch verdünnte Alkalien oder Bleioxydhydrat, und in geringer Menge (1 Proc.) anscheinend auch bei der andauernden Einwirkung methylalkoholischen Ammoniaks auf d-Fruktose (R. 18, 72), sowie beim 80stündigen rückfliessenden Kochen einer achtprocentigen Fruktoselösung im Platingefässe (R. 16, 282). Bis 20 Proc. Glutose erhält man aus d-Glykose, und bis 40 Proc. aus d-Fruktose, wenn man die 20procentige Zuckerlösung mit 10 Proc. des Zuckers an reinstem feuchtem Bleioxydhydrat drei Stunden, bezw. eine Stunde, auf 70° bezw. 100° erwärmt, das Blei mit Alkohol und sodann mit alkoholischer Weinsäurelösung fällt, Reste des ursprünglichen Zuckers durch Vergährung wegschafft, die Lösung eindunstet, und den Syrup im Vacuum trocknet.

Als Product der Einwirkung von Alkalien und Kalk auf Invertzucker ist die Glutose zu 1 bis 5 Proc. in vielen Colonial-Melassen enthalten, und bleibt, wenn man diese vergährt, in den Laugen zurück.

Die im Vacuum getrocknete Glutose ist eine amorphe gelbliche Masse von der Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$, löst sich leicht in Wasser, und zeigt kein merkliches Drehungsvermögen. Durch Kochen mit heissen verdünnten Säuren wird sie, wie alle Ketosen, völlig zerstört; verdünnte Alkalien erzeugen nur Säuren, Kalk und Baryt auch allmählich krystallisirende Salze; Jod in Borax-haltiger Lösung wirkt langsam zersetzend.

Glutose ist nicht gährungsfähig, giebt keine unlösliche Calcium-Verbindung, und liefert keine fassbare Verbindung mit Methylalkohol oder Aceton. Ob sie, abweichend von anderen Ketosen, mit Ureïden reagirt, ist nicht endgültig festgestellt (SCHOORL, R. 22, 31). Das Glutose-Phenyl-Osazon $C_{18}H_{22}N_4O_4$ krystallisirt in Nädelchen vom Smp. 165°, und zeigt für $c = 0{,}5$ in methylalkoholischer Lösung $\alpha_D = +6°$; 100 ccm der gesättigten Lösungen in Wasser von 100° und in Methylalkohol und Alkohol von 17° enthalten je 0,5, bezw. 2,0 und 1,4 g.

Glutose giebt die Reaction SELIWANOFF's, und reducirt Kupferlösung etwa halb so stark wie d-Glykose. Um sie in Colonialmelassen zu bestimmen, deren geringe Polarisation und mangelhafte Vergährbarkeit sie in manchen Fällen mit verursacht,

prüft man den Gährungsrückstand vor und nach der Behandlung gemäss SIEBEN's Methode auf sein Reductionsvermögen, und berechnet die Differenz auf Glutose. Bestimmungen dieser Art führte u. a. auch PELLET aus (Bl. Ass. 16, 1181; 19, 834), und bestätigte die quantitativen Befunde von LOBRY DE BRUYN.

K. Die Formose.

Entstehung. Die Condensation des Formaldehydes zu Formose wurde zuerst von LOEW beobachtet (J. pr. II, 33, 321; N. Z. 16, 213; Chz. 21, 231, 242, 718), der in ihr die erste, zur Synthese einer Zuckerart führende Reaction erblickt; sie gelingt bei 15 bis 20° nicht unter dem Einflusse der Säuren oder Neutralsalze, sondern nur unter jenem der starken Basen und der alkalischen Salze, z. B. Kalk, Baryt, Kali, Natron, Magnesia, Kaliumbicarbonat, Kaliumsulfat, Teträthylammoniumhydroxyd, Bleiessig, Bleioxyd u. s. f.; beim gelinden Erwärmen wirken aber auch gewisse schwächer alkalische Verbindungen condensirend, z. B. (vermuthlich infolge intermediärer Oxyd- oder Hydroxyd-Bildung), fein vertheiltes Zink und Blei (nicht aber Kupfer, Quecksilber, reines Eisen, reines Zinn), besonders aber noch erstaunlich kleine Mengen von Bleioxyd und alkalisch-reagirenden Bleisalzen; höhere Temperaturen, namentlich solche, die sich dem Siedepunkte des Wassers nähern, sind jedoch zu vermeiden, weil bei diesen bereits weitere Umsetzungen und Zersetzungen stattfinden. Kali und Natron wirken stärker, Baryt und alkalische Magnesialösung schwächer condensirend als Kalkmilch, Kochsalz erhöht, Natriumacetat, Kaliumnitrit, Eisen, Zinn und Kupfer schwächen den Eingriff der letzteren (LOEW, B. 21, 271 und 22, 470; Z. 36, 677). Zusatz von 1 Vol. Alkohol oder Methylalkohol fördert die Einwirkung des Kalkes, grössere Mengen aber schädigen sie, und fällen eine Calciumverbindung des Formaldehydes aus (LOEW, Chz. 21, 242).

Nach LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN (R. 18, 309; Z. 49, 962) ist die Intensität der Condensation in hohem Grade vom Aggregatzustande der Condensationsmittel abhängig; so z. B. wirken die krystallisirten Carbonate der Alkalien und Hydroxyde des Zinks, Cadmiums und Kupfers gar nicht, und das krystallisirte Bleioxydhydrat kaum ein, während sich amorphes Bleihydroxyd, (d. i. der völlig alkalifrei ausgewaschene, getrocknete Niederschlag, den Bleiessig mit Kalilauge giebt) ganz ausserordentlich reactionsfähig erweist.

Die Condensation selbst, als deren Producte stets auch viel Ameisensäure und etwas Methylalkohol auftreten, erfolgt nach LOEW (B. 22, 470) vermuthlich derartig, dass der Formaldehyd H.COH, in Gestalt seines Hydrates $CH_2<^{OH}_{OH}$ zunächst mit den Basen Verbindungen eingeht, z. B.:

$$2\,CH_2<^{OH}_{OH} + Ca<^{OH}_{OH} = 2\,H_2O + Ca<^{O.CH_2OH}_{O.CH_2OH},$$

die sich in umgelagerter Gestalt weiter mit Formaldehyd umsetzen:

$$CH_2OH.CHOH.O.CaOH + CH_2<^{OH}_{OH}$$
$$= H_2O + CH_2OH.CHOH.O.Ca.O.CH_2OH,$$
$$CH_2OH.(CHOH)_2.O.CaOH + CH_2<^{OH}_{OH}$$
$$= H_2O + CH_2OH.(CHOH)_2.O.Ca.O.CH_2OH$$

u. s. w.,

bis schliesslich $C_6H_{12}O_6$, Formose, resultirt.

Dieser Vorgang ist jedoch, wie Untersuchungen von FISCHER (B. 21, 988; 22, 359), von NEUBERG (B. 35, 2632), und von LOEW selbst (B. 21, 271 und 22, 478; Z. 39, 839) bewiesen, nicht so einfacher und einheitlicher Natur, als anfangs angenommen wurde, vielmehr scheint das, nach LOEW's ursprünglicher Vorschrift gewonnene Rohproduct, die sogenannte Rohformose, mindestens drei, vielleicht aber noch mehr Hexosen, und ausserdem eine Pentose zu enthalten, die vermittelst ihrer Osazone getrennt werden können, und deren Mengen, je nach den Bedingungen, unter denen die Condensation stattfand, variiren. Nach LOEW (a. a. O.) sind in der Regel 75 bis 86 Proc. eigentliche Formose vorhanden (und zwar desto mehr, je leichter und rascher die Reaction erfolgte), 16 bis 20 Proc. Pseudo- oder β-Formose (s. unten), und 3 bis 4 Proc. i-Fruktose (anfangs Methose genannt).

Dass nach LOEW (Chz. 21, 243 und 718) auch die Condensation der Rohglycerose, und zwar vermuthlich des Dioxyacetons, durch Alkali, neben einem Zucker, dessen in Blättchen krystallisirendes Osazon bei 151 bis 153° schmilzt, auch Formose zu liefern scheint, ist bereits oben erwähnt worden.

Eine Angabe von BROWNE (Am. 25, 16) über das Vorhandensein von Formose in vergohrenem Aepfelweine stützt sich nur auf die Schmelzpunktsbestimmung eines Osazones, und muss daher vorerst für unbewiesen gelten.

Darstellung. Zur Darstellung der Formose lässt man

Formaldehyd in 3,5- bis 4 procentiger Lösung mit etwas überschüssiger Kalkmilch unter öfterem Umschütteln eine halbe Stunde stehen, filtrirt, und überlässt dann die mit Kalk gesättigte Flüssigkeit fünf bis sechs Tage sich selbst, wobei die Condensation erfolgt; man soll nur ganz reine und farblose Lösungen verarbeiten, und auch die Einwirkung des Kalkes rechtzeitig unterbrechen, um Zersetzungen und Gelbfärbung zu vermeiden (Loew, J. pr. II, 33, 321; 37, 203). Man neutralisirt nun mit Oxalsäure, dampft bei ganz schwach saurer Reaction ein, fällt durch mehrstündiges Erwärmen mit 1 Vol. starkem Alkohol das ameisensaure Calcium, verdunstet das Filtrat, löst den Syrup in Alkohol, und fällt mit Aether; den aus Formose und Calciumformiat bestehenden Niederschlag löst man in Wasser, fällt den Kalk in der Kälte genau mit Oxalsäure, concentrirt vorsichtig im Vacuum, und zieht die Ameisensäure mittelst Alkohol-Aether aus. Zur weiteren Reinigung stellt man nach Fischer (B. 21, 988), sowie Fischer und Passmore (B. 22, 359), aus der so gewonnenen Rohformose am besten die Osazone dar, indem man den Syrup mit überschüssigem essigsaurem Phenylhydrazin einige Stunden im Wasserbade kocht, und die ausfallende krystallinische Masse mit Wasser auswäscht, und mehrmals mit kaltem Benzol auslaugt, worauf sie als gelbes Pulver vom Smp. 100 bis 110° hinterbleibt. Schüttelt man nun mit viel Aether aus, löst den Rest in heissem Essigester, lässt erkalten, filtrirt von dem hierbei Ausgeschiedenen ab, und concentrirt, so erhält man das Formosazon, d. i. das Osazon der eigentlichen Formose; das Ausgeschiedene besteht nach Loew aus dem Osazone der β-Formose, nach Fischer ist es aber noch ein Gemenge mindestens zweier Osazone $C_{17}H_{20}N_4O_3$ und $C_{18}H_{22}N_4O_4$, welches letztere vielleicht das der β-Formose sein kann; endlich zieht heisser Alkohol aus dem, mit Wasser ausgekochten Rohosazone noch das Osazon der i-Fruktose aus. Die Trennung dieser Osazone lässt sich auch dadurch erreichen, dass man das krystallinische, durch Auslaugen mit kaltem Benzol gereinigte Rohproduct mit viel Wasser auskocht, wobei das Formosazon gelöst wird, und den Rest mit kochendem absolutem Alkohol behandelt, der das β-Formosazon aufnimmt, das Osazon der i-Fruktose aber ungelöst zurücklässt. Aus den Osazonen kann man die einzelnen Zucker regeneriren, hat aber allerdings dabei nicht die Gewissheit, dieselben Isomeren zurückzugewinnen, von denen man ausging.

Lobry de Bruyn und van Ekenstein (a. a O.) empfehlen

500 ccm 40 procentigen Formaldehydes zu fünf Litern zu lösen, diese wässerige Lösung mit 20 g amorphen Bleihydroxydes (s. oben) binnen einer Stunde im Wasserbade zum Syrup zu verdampfen, die Bleiverbindungen mit Alkohol, Methylalkohol, und Aether auszufällen, und das Filtrat vorsichtig zum Syrupe zu concentriren; die Ausbeute beträgt 70 Proc. an sehr reiner Formose.

Physikalische Eigenschaften. Die nach der ursprünglichen Vorschrift LOEW's (J. p. II, 33, 321 und 37, 203; N. Z. 16, 213 und 20, 144) dargestellte Formose ist ein gelblicher, sehr süsser, optisch-inactiver, stark reducirender, durch Wärme sehr leicht zersetzbarer Syrup, der vorsichtig bei 70° getrocknet eine feste, amorphe, gelbliche Masse ergiebt. Die Zusammensetzung der Formose ist $C_6H_{12}O_6$ (LOEW, a. a. O.; WEHMER, Bot. Ztg. 1887, 44), und dieser entspricht auch die nach RAOULT's Verfahren bestimmte Moleculargrösse (KLOBUKOW, Z. Ph. 5, 28); ihre Constitution wird nach LOEW durch die Formel $CH_2OH.CO.(CHOH)_3.CH_2OH$ dargestellt, aus der ihre Ketosen-Natur unmittelbar ersichtlich ist (B. 22, 478; Z. 39, 839); sollte sich aber ihre Entstehung durch Condensation des Dioxyacetons bestätigen, so hält LOEW auch die Formel $\begin{matrix}CH_2OH\\CH_2OH\end{matrix}\!\!>C(OH).CHOH.CO.CH_2OH$ nicht für ausgeschlossen (Chz. 21, 243); die gegenseitige Umlagerung von Aldosen und Ketosen in alkalischer Lösung nach LOBRY DE BRUYN lässt übrigens die Bildung eines Zuckers $C_6H_{12}O_6$ mit normaler Kette sowohl aus Glycerose als auch aus Dioxyaceton möglich erscheinen (WOHL und NEUBERG, B. 33, 3099). Beim Erwärmen zersetzt sich die Formose sehr leicht, und geht schon oberhalb 90° langsam, und bei 110 bis 120° sehr rasch in dunkel gefärbte Zersetzungsproducte über, unter denen sich nach LOEW (B. 20, 3039), angeblich auch Methylenitan $C_6H_{10}O_5$ befinden soll (s. weiter unten). In Wasser und Alkohol, auch absolutem, ist die Formose leicht, in wasserhaltigem Alkoholäther etwas, in Aether aber gar nicht löslich.

Chemisches Verhalten. Durch Wasserstoff wird Formose in einen nicht reducirenden Syrup übergeführt; zum Theile ist dieser in absolutem Alkohol löslich, und hinterbleibt nach dem Trocknen bei 100° als Mannitan-ähnliche Masse $C_6H_{12}O_5$ (?). Der entstehende Hexit ist ein schwach süsser Syrup und giebt keine krystallisirte Benzalverbindung, was nach LOEW (Ch. 21, 242) gegen das Vorhandensein einer geraden Kohlenstoffkette in der Formose sprechen soll (?). Brom wirkt auf diese Zuckerart nur

langsam ein, und oxydirt zu Oxalsäure und Trioxybuttersäure (?). Concentrirte Schwefelsäure, Salzsäure, und Phosphorsäure verkohlen die Formose; die verdünnten Säuren liefern beim anhaltenden Kochen rasch und sehr leicht grosse Mengen Humusstoffe (30 Proc. und mehr) und viel Ameisensäure, jedoch keine Lävulinsäure (WEHMER, B. 20, 2614), an deren Stelle aber Furol in grösserer Menge auftritt (LOEW, B. 20, 3039). Bei dreistündigem Kochen mit Salzsäure von 7,5 Proc. wird Formose schon vollständig zersetzt, ihre Beständigkeit ist also eine auffällig geringe; dies zeigt sich auch den Oxydationsmitteln gegenüber, indem Salpetersäure, Chromsäure, und Kaliumpermanganat, selbst bei starker Verdünnung, rasch völligen Zerfall bewirken, als dessen Product nur Oxalsäure fassbar ist. Gegen Alkalien ist die Formose ebenfalls sehr empfindlich, und wird von ihnen schon in der Kälte leicht unter Bräunung zersetzt; beim Kochen mit Alkalien entsteht Milchsäure und, nach LOEW's Angabe, eine der Saccharinsäure analoge Säure, deren Lakton identisch mit dem Methylenitan $C_6H_{10}O_5$ sein soll.

Als Methylenitan bezeichnete zuerst BUTLEROW (C. r. 53, 143) eine beim Kochen von Trioxymethylen $C_3H_6O_3$ (polymerem Formaldehyd) mit Kalkwasser erhaltene süsse Substanz, die nach MAQUENNE (Bl. II, 37, 398) mit den anscheinend zuckerartigen Körpern identisch ist, deren Entstehung aus Wasserstoff und Kohlenoxyd oder aus Sumpfgas und Kohlensäure, unter dem Einflusse der dunkeln elektrischen Entladung, bereits THÉNARD, DÖBEREINER, BERTHELOT, und BRODIE wahrgenommen hatten. Sie bildet sich angeblich ferner bei der Elektrolyse des Glycerins mit Kohlen- oder Platin-Elektroden (BARTOLI und PAPASOGLI, G. 13, 287), beim Kochen von Oxymethylen mit Alkalien oder Magnesia (TOLLENS, B. 16, 919; A. 206, 226), und bei der Condensation von Formaldehyd mit Kaliumcarbonat, Kaliumbicarbonat, Kaliumformiat, Kaliumphosphat, u. s. f., insbesondere bei höherer, 100° benachbarter Temperatur (KOPP und MICHAEL, Am. 5, 182; LOEW, Z. 36, 677). TOLLENS sowie LOEW beschreiben hingegen das Methylenitan als einen gelben, sehr bitteren Syrup, der bei 110° zu einem amorphen Gummi $C_6H_{10}O_5$ eintrocknet, und nicht wieder in Formose zurückverwandelt werden kann; es löst sich in absolutem Alkohol und zum Theil auch in Aether, ist optisch-inactiv, vermag nicht zu gähren, und zeigt ein Reductionsvermögen, das etwa $^1/_4$ so gross wie jenes des Traubenzuckers ist, und durch Erwärmen mit verdünnten Säuren nicht vermehrt wird. Beim Kochen mit Salz-

säure oder Schwefelsäure entsteht keine Lävulinsäure, sondern nur Milchsäure; die Reduction mit Jodwasserstoff führt zu einem hochsiedenden, nicht näher untersuchten Jodide. Calciumcarbonat wird in der Kälte nicht verändert, beim Kochen aber unter Kohlensäureentwickelung reichlich gelöst (LOEW, J. pr. II, 33, 321).

Nach FISCHER sind jedoch die Angaben, die TOLLENS und LOEW über die Eigenschaften des Methylenitans gemacht haben, völlig unzutreffend; Methylenitan und Formose sind nach FISCHER im Wesentlichen ein und dasselbe, auch ist die von BUTLEROW gegebene Beschreibung die richtige, und es muss deshalb, — worin auch TOLLENS zustimmt (Chz. 21, 637) —, dieser Forscher, und nicht LOEW, als der Entdecker der Zuckersynthese durch Condensation von Formaldehyd anerkannt werden. Dass das sogenannte Methylenitan LOEW's in Wirklichkeit die Zuckerart Formose darstellt, oder wenigstens vorwiegend enthält, geht auch aus der Thatsache hervor, dass, entgegen LOEW's Behauptung, der betreffende süsse (nicht bittere!) Syrup mit Phenylhydrazin Formosazon ergiebt (FISCHER, B. 21, 988; Chz. 21, 636).

Gährung. Der alkoholischen Gährung mit Hefe ist die Formose unfähig, von gewissen, im Heu vorkommenden Spaltpilzen wird sie aber leicht vergohren, und liefert dabei viel Milchsäure, und etwas Bernsteinsäure. Penicillium glaucum und andere Schimmelpilze vergähren sie ebenfalls, und der nach dem Aufhören der Gährung verbleibende Rest der Lösung ist schwach rechtsdrehend, weshalb man vermuthen kann, dass die Formose vielleicht, ähnlich wie die inactive Glykose oder Fruktose, aus zwei Componenten von gleichem, aber entgegengesetztem Drehungsvermögen besteht (LOEW, a. a. O.).

Verbindungen. Eine Formylverbindung der Formose entsteht nach LOEW (J. pr. II, 33, 321) beim Erwärmen mit Ameisensäure auf dem Wasserbade, ein amorphes, in Benzol unlösliches Monacetat (?) und ein gelbes, amorphes, sehr bitteres, in Benzol lösliches, in kaltem Wasser fast unlösliches Triacetat (?) beim Kochen mit Essigsäureanhydrid. Blausäure wird unter starker Wärmeentwickelung angelagert, das entstehende Cyanhydrin, bezw. die Carbonsäure ist aber schwer fassbar, und wird bei der Reduction mit Jodwasserstoff völlig verkohlt (LOEW, B. 20, 141).

Mit alkoholischem Kali, Natron oder Baryt versetzt, liefert die Formose in alkoholischer Lösung weisse, flockige, in Wasser leicht lösliche Niederschläge, z. B. $C_6H_{12}O_6 . BaO$; ammoniakalischer Bleiessig fällt, besonders auf Zusatz von Alkohol, die Verbindungen

$C_6H_{10}PbO_6$ und $C_6H_8Pb_2O_6$, als weisse, in viel Wasser lösliche, beim Kochen damit unter Gelbfärbung zerfallende Massen. Ein krystallisirtes Doppelsalz mit Chlornatrium ist ebenfalls bekannt.

Durch drei- bis vierstündiges Kochen einer Formoselösung mit überschüssigem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade erhält man das Formose-Phenyl-Osazon, das LOEW anfangs als $C_{18}H_{22}N_4O_3$, später aber, FISCHER's Befunden gemäss (B. 21, 988; 21, 359), als $C_{18}H_{22}N_4O_4$ betrachtete. Es krystallisirt in wenig verfilzten, bald ziemlich dicken, bald sehr feinen gelben Nadeln (Chz. 23, 566), die nach LOEW bei 122° schmelzen, nach FISCHER aber in reinem Zustande erst bei 133° sintern, während der Smp. bei 144° liegt; merkwürdigerweise beobachtete indessen auch LOEW (B. 21, 171), bei 20- bis 30 stündigem Erwärmen der alkoholischen Osazonlösung im Wasserbade, nach dem Fällen mit Wasser, als Smp. des Präparates 148°, ist aber geneigt, dies einer Umlagerung in das Osazon der β-Formose zuzuschreiben, dessen Smp. er jedoch ursprünglich (J. pr. II, 34, 51) mit 123°, und erst später mit 148° angab (B. 21, 271). Diese Verhältnisse bedürfen daher jedenfalls einer nochmaligen genaueren Untersuchung. — Das Osazon löst sich in 300 Theilen siedendem Wasser, (FISCHER, a. a. O.) leicht in heissem Alkohol und Essigester, sehr leicht in Aether, wenig jedoch in Benzol und Toluol; es wirkt reducirend, wird von wässerigen Alkalien nicht angegriffen, von starken Säuren aber rasch gelöst, und beim Erhitzen verkohlt; bei gemässigter Behandlung mit Salzsäure lässt sich ein Formose-Oson darstellen (FISCHER, B. 22, 87).

Nachweis. FEHLING'sche Lösung, Wismuthnitrat, Eisenchlorid, Blutlaugensalz, Quecksilbersalze, Goldchlorid, ammoniakalische Silberlösung, u. s. f., werden von Formose energisch, und meist schon in der Kälte reducirt. Dasselbe gilt für alkalische Lösungen von Pikrinsäure, indigosulfosaurem Natrium, Diazobenzolsulfosäure u. s. f.; mit Resorcin und Salzsäure erhält man eine tief rubinrothe Färbung, mit Pyrogallol rothe harzige Flocken, und mit Diphenylamin eine braunviolette bis braunrothe Lösung. Rosanilinschweflige Säure wird nicht verändert. Keine dieser Reactionen ist für Formose charakteristisch (LOEW, a. a. O.).

Nach NEUBERG (H. 31, 564) lässt die Thatsache, dass die nach LOEW gereinigte Formose mit α-Naphtol und Resorcin, aber auch mit Orcin und Phloroglucin reagirt, vermuthen, dass sie immer noch nicht einheitlich sei, sondern u. a. auch eine Pentose enthalte, wie dies schon FISCHER aus der Analyse der Osazone gefolgert hatte (B. 21, 990). Die Darstellung dieser Pentose, die

eine Ketopentose ist, gelang NEUBERG (B. 35, 2632) in Form ihres bei 137° schmelzenden Methylphenyl-Osazones $C_{19}H_{22}N_4O_3$.

Das Reductionsvermögen der Formose gegen FEHLING'sche Lösung beträgt etwa 90 Proc. von dem des Traubenzuckers; 10 ccm dieser Lösung, mit 40 ccm Wasser verdünnt, erfordern zur völligen Reduction 0,053 g der bei 70° getrockneten Formose.

L. Die Rechts-Tagatose (d-Tagatose).

Die d-Tagatose, $C_6H_{12}O_6$, eine Ketose, die nach LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN zur d-Galaktose und d-Talose im nämlichen Verhältnisse steht wie d-Fruktose zur d-Glykose und d-Mannose, bildet sich, wie bereits oben erwähnt, bei der Einwirkung verdünnten Alkalis auf d-Galaktose, und scheidet sich, im Betrage von etwa 0,5 Proc. dieser letzteren, aus den Mutterlaugen der zuerst krystallisirenden l-Sorbinose ab (R. 16, 262 und 19, 1; Z. 47, 1026 und 50, 513). Anfangs erhält man in der Regel Krystalle, die bei 140° schmelzen und eine wässerige Lösung vom Drehungsvermögen $\alpha_D = +17°$ ergeben, und die aus einem Gemenge von l-Sorbinose und d-Tagatose bestehen; die Trennung kann durch zehn- bis zwölfmaliges Umkrystallisiren erfolgen, rascher und fast ohne Verlust aber durch Lösen des Zuckergemisches in fünf Theilen absolutem Methylalkohol nebst zwei Theilen Anilin; aus diesem krystallisirt l-Sorbinose direct rein aus, d-Tagatose aber erst nach dem Eindampfen der Mutterlauge, in der sie zunächst, vermuthlich in Form eines sehr unbeständigen und als solches nicht fassbaren Anilides gelöst bleibt.

Die reine d-Tagatose besitzt die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$ und die Configuration

```
        CH2OH
        |
        CO
        |
   HO—C—H
        |
   HO—C—H
        |
    H—C—OH
        |
        CH2OH,
```

und bildet weisse, ziemlich süsse Krystalle vom Smp. 124°. In Wasser ist sie leicht, in Alkohol und Methylalkohol schwer löslich, und zwar enthalten 100 ccm der bei 22° gesättigten Lösungen

60,0, 0,0155 und 0,0950 g. Die wässerige Lösung zeigt für $c = 1$ $\alpha_D = +1^0$ bei 22°, und $\alpha_D = -2{,}6^0$ bei 60° C., es tritt also eine analoge Veränderung der Rotation ein wie bei d-Fruktose.

Die Reduction ergiebt Dulcit und d-Talit, die Oxydation mit Salpetersäure l-Weinsäure und keine Schleimsäure; Jod in Borax-haltiger Lösung wirkt nicht ein. Kochende verdünnte Säuren zersetzen die d-Tagatose; verdünntes Alkali (5 Proc. KOH des Zuckers enthaltend) giebt bei 70° schon nach drei Stunden bis 10 Proc. d-Galaktose, und vermuthlich auch l-Sorbinose.

Die d-Tagatose gährt nicht mit Hefe und Leuchtbacterien, auch nicht mit den Amylomyces-Arten, wohl aber mit einem aus dem Schleimflusse von Eichen gewonnenen Saccharomyceten (LINDNER, C. 1901, 56).

Acetate, Methyl-Tagatoside und Formal-Methylen-Verbindungen konnten bisher nicht, oder doch nicht rein isolirt werden, und eine Verbindung mit Aceton, $C_6H_{12}O_6 + 2\,C_3H_6O$, die etwa $\alpha_D = +50^0$ zeigt, ist unkrystallinisch. Ein Amin der d-Tagatose ist möglicher Weise das oben beschriebene „Galaktosamin" von FISCHER (B. 20, 821; 22, 87), sowie jenes von SCHULZ und DITTHORN (H. 29, 372; 32, 428). Das d-Tagatose-Phenyl-Osazon ist identisch mit den Osazonen der d-Galaktose und d-Talose.

d-Tagatose reducirt FEHLING'sche Lösung etwa um 4 Proc. stärker wie d-Galaktose, und giebt die Reaction SELIWANOFF's.

M. Die Links-Tagatose (l-Tagatose).

Diese bisher nicht näher untersuchte Ketose entsteht nach LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN (a. a. O.) bei der Einwirkung verdünnter Alkalien auf d-Sorbinose, neben l-Galaktose, d-Gulose und d-Idose, und ist theilweise auch wieder der entgegengesetzten Umwandlung fähig. Ihre Formel ist $C_6H_{12}O_6$, ihre Configuration

```
       CH2OH
        |
        CO
        |
     H—C—OH
        |
     H—C—OH
        |
   HO—C—H
        |
        CH2OH.
```

Das Osazon ist identisch mit l-Galaktosazon und l-Talosazon.

N. Die inactive Tagatose (i-Tagatose; Dulcitose).

Bei der Oxydation des Dulcits mit Brom und Sodalösung beobachteten FISCHER und TAFEL (B. 20, 3390) eine Zuckerart, deren Phenyl-Osazon $C_{18}H_{22}N_4O_4$ sich später als identisch mit i-Galaktosazon erwiesen hat; ob das ursprüngliche Oxydationsproduct eine Aldose, eine Ketose, oder eine Mischung beider war, gestattete die Umwandlung in das Osazon nicht zu entscheiden, in der That wird aber die gebildete i-Galaktose fast stets von einer Ketose begleitet. Nach NEUBERG (H. 31, 564) ist letzterer Zucker, der besonders leicht auch bei der Oxydation von Dulcit mit Bleisuperoxyd entsteht (FISCHER, B. 27, 1528; NEUBERG, B. 35, 2629), und sich durch die Farbenreaction mit Resorcin als Ketose erweist, als i-Tagatose zu betrachten.

Neben i-Galaktose entsteht daher i-Tagatose vermuthlich auch bei anderen Oxydationen des Dulcits, z. B. bei jenen mit Salpetersäure (CARLET, C. r. 51, 137), Kaliumpermanganat (FUDAKOWSKI, B. 11, 1069), Natriumhypobromit (NEUBERG, a. a. O.), und Hydroperoxyd nebst Eisenoxydulsalzen (FENTON und JACKSON, S. 75, 1; C. 99, 249), sowie bei der Oxydation alkoholischer, mit Chinon versetzter Dulcitlösung im Sonnenlichte (CIAMICIAN und SILBER, B. 34, 1534); bei mehreren dieser Reactionen wurden optisch-inactive Zucker und Osazone von den oben angegebenen Eigenschaften ausdrücklich nachgewiesen.

Der Versuch, Dulcit mittelst Bacterium xylinum zu oxydiren, gelingt nach BERTRAND nicht (C. r. 126, 762).

i-Tagatose-Methylphenyl-Osazon, $C_{20}H_{26}N_4O_4$, krystallisirt nach NEUBERG (B. 35, 2629) in feinen Nadeln vom Smp. 148 bis 150° (am besten aus heissem Wasser, das mit etwas Pyridin versetzt ist), und erweist sich als leicht löslich in organischen Solventien.

O. Die Galtose.

Diese noch nicht näher untersuchte Ketose bildet sich, wie LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN (R. 16, 262; Z. 47, 1026) zeigten, gleichfalls bei der Umlagerung von d-Galaktose durch verdünnte Alkalien, und bleibt nach der Krystallisation der l-Sorbinose und d-Tagatose in den Mutterlaugen zurück. In grösserer Menge, und neben nur etwa 10 Proc. d-Talose, entsteht sie aus d-Galaktose und Bleihydroxyd: man lässt Galaktose in 20pro-

centiger wässeriger Lösung eine Stunde mit 10 Proc. Bleihydroxyd stehen, wobei die Drehung auf $\alpha_D = +23^0$, und das Reductionsvermögen auf 66 Proc. sinkt, fällt die Bleisalze mit Alkohol und dann mit Weinsäurelösung, vergährt aus dem Filtrate die Reste der Galaktose, und fällt die d-Talose mit Naphtylhydrazin aus, was allerdings nicht quantitativ gelingt.

Die Galtose bleibt als schwach süsser Syrup zurück, der im Vacuum zu einer gelblichen Masse $C_6H_{12}O_6$ eintrocknet; die wässerige Lösung ist fast optisch-inactiv und nicht gährungsfähig.

Kochende verdünnte Säuren zerstören die Galtose, und ergeben bei der Destillation nach TOLLENS 4 bis 5 Proc. Furol; Jod in Borax-haltiger Lösung wirkt langsam zersetzend; verdünnte Alkalien liefern keine fassbaren Zuckerarten, sondern nur Säuren; Kalk erzeugt ein sofort krystallisirendes Calciumsalz.

Ein Methyl-Galtosid und eine Acetonverbindung konnten nicht gewonnen werden. Das Galtose-Phenyl-Osazon $C_{18}H_{22}N_4O_4$ bildet Krystalle vom Smp. 182°, und löst sich wenig in Wasser von 100°, etwas leichter in Alkohol und Methylalkohol von 17°; 100 ccm der gesättigten Lösungen enthalten 0,20, 0,22 und 0,80 g Osazon; die Rotation für $c = 0,5$ in Methylalkohol ist $\alpha_D = +19^0$.

Galtose reducirt FEHLING'sche Lösung, jedoch nur etwa halb so stark wie die d-Galaktose.

III. Hexosen unbekannter Natur und Constitution.

Ausser den im Vorstehenden besprochenen Hexosen sind noch eine Anzahl anderer Zucker $C_6H_{12}O_6$ beschrieben worden, deren Natur und Constitution sich aber auf Grund der vorliegenden ungenügenden Angaben nicht beurtheilen lässt; im Nachfolgenden sollen nur die wichtigeren unter ihnen in alphabetischer Reihenfolge angeführt werden, während z. B. auf die zahlreichen, angeblich aus Glykosiden erhaltenen, aber gar nicht oder ganz mangelhaft charakterisirten Zucker nicht eingegangen werden kann.

a) In der Natur vorkommende Zucker.

1. Blutglobulin-Zucker. Diesen Zucker erhielt LANGSTEIN (M. 24, 445) in geringer Menge neben d-Glykose und d-Fruktose(?) bei der Hydrolyse des Blutglobulins; er ist eine Aldose, zeigt Linksdrehung, und giebt ein Osazon vom Smp. 184 bis 186°,

dessen strahlige Krystalle sich nicht in kaltem, leicht aber in heissem Wasser lösen. Derivate dieses Zuckers sind vielleicht ein nicht mit d-Glykosamin identisches Amin, dessen krystallisirtes Benzoat bei 196,2° schmilzt, sowie eine ebenfalls zugleich mit ihm entstehende Kohlenhydrat-Säure. — NEUBERG hält die Individualität dieses Zuckers für sehr fragwürdig, und vermuthet das Vorliegen unreinen d-Glykosamins.

2. Chondroglykose, $C_6H_{12}O_6$, soll neben Ammoniak aus dem Chondrin des Knorpelleimes (der vermuthlich eine Amidoverbindung des Zuckers enthält) durch Einwirkung verdünnter Salzsäure abgespalten werden (BOEDEKER und DE BARY, Z. ch. 1867, 32); sie krystallisirt nur sehr schwierig, besitzt Linksdrehung ($\alpha_j = -45{,}8^0$, unabhängig von der Temperatur), wirkt reducirend, ist theilweise gährungsfähig und hinterlässt dabei einen noch stark reducirenden Rückstand, und giebt keine Calciumverbindung. Die einheitliche Natur, ja die Existenz dieser Zuckerart muss bezweifelt werden; s. auch unten bei Mucose.

3. Convallamarin-Zucker, $C_6H_{12}O_6$. Das Glykosid Convallamarin (aus Maiglöckchen) soll bei der Hydrolyse, neben einer Methylpentose und d-Galaktose (?), auch noch eine Hexose $C_6H_{12}O_6$ geben. Ihr Methylphenyl-Hydrazon krystallisirt in schön glänzenden, farblosen, orthogonalen Nadeln vom Smp. 188°, die sich kaum in kaltem, leicht in heissem Alkohol lösen. Das Benzylphenyl-Hydrazon wird durch Aether zunächst als gallertartiger Niederschlag gefällt, geht aber beim Stehen allmählich in farblose Nadeln über, die bei 80° sintern und bei 130° schmelzen. Das Diphenyl-Hydrazon bildet farblose Schüppchen vom Smp. 185°, und löst sich etwas in kaltem Wasser. Das Phenyl-Osazon krystallisirt in gelben Nadeln vom Smp. 155° und ist löslich in Aceton (VOTOČEK und VONDRAČEK, Z. B. 27, 333).

4. Eukalyn, $C_6H_{12}O_6 + H_2O$. Nach BERTHELOT (A. ch. III, 46, 66) sollte das Eukalyn, neben d-Glykose, bei der Hydrolyse einer als „Melitose“ bezeichneten Zuckerart $C_{12}H_{22}O_{11}$ entstehen; er beschrieb es als dicken, wenig süssen, nicht gährungsfähigen, reducirenden, eine Rechtsdrehung $\alpha_j = +65^0$ besitzenden Syrup, der sich bei 110° bräunt, bei 200° vollständig zerfällt, von verdünnten Säuren nicht angegriffen wird, bei der Oxydation mit Salpetersäure Oxalsäure liefert, und sich mit heissen Alkalien unter starker Bräunung zersetzt. SCHEIBLER und MITTELMEIER (B. 22, 1678 und 3118; N. Z. 23, 237) stellen die Existenz des Eukalyns in Abrede, und sind der Ansicht, dass eine Verwechse-

lung mit der Melibiose vorliege (s. diese), die bei theilweiser Hydrolyse der von ihnen für identisch mit Melitose erklärten Raffinose entstehe (s. diese). BERTHELOT bestreitet dies indessen auf das Bestimmteste (C. r. 103, 533; S. ind. 34, 631), giebt jedoch zu, dass die Melitose nicht bei der Hydrolyse Eukalyn liefere, vielmehr eine lose, den Hydraten oder Alkoholaten analoge Verbindung von Eukalyn mit Raffinose sei. Digerirt man z. B. Baumwollsamenkuchen mit Alkohol von 85 Proc., und dunstet den Alkohol vorsichtig ab, so krystallisirt aus dem Syrupe diese nunmehr Melitose genannte Verbindung, die in Berührung mit Hefe nur theilweise vergährt, indem das Eukalyn unverändert zurückbleibt; wäscht man die Krystalle mit Wasser oder Alkohol, oder trägt man sie in siedenden Alkohol ein, so zerfällt die Melitose sofort in Eukalyn und Raffinose, welche letztere auskrystallisirt, während ersteres in der Mutterlauge gelöst bleibt; doch ist es nicht ausgeschlossen, dass sich, falls Krystalle und Mutterlauge in der Kälte längere Zeit in Berührung bleiben, beide Zuckerarten wieder zu Melitose vereinigen. Dass man beim Extrahiren von Baumwollsamen mit siedendem Alkohol kein Eukalyn, sondern nur Raffinose erhält, wäre nach dem Gesagten selbstverständlich, und würde die Misserfolge anderer Forscher erklären. Jedenfalls bedarf dieser Gegenstand noch weiterer Untersuchung.

5. Harnzucker. Ein Zucker $C_6H_{12}O_6$ wurde, neben Traubenzucker, in diabetischem Harne aufgefunden (LEO, C. 87, 193), und in Form eines hellen Syrupes, der bei 100° zu einer gelblichen amorphen Masse eintrocknet, isolirt; er zeigt Linksdrehung ($\alpha_D = -26{,}07°$), ist unvergährbar, wird aus methylalkoholischer Lösung durch methylalkoholischen Baryt nicht gefällt, giebt mit ammoniakalischem Bleiessig einen weissen Niederschlag, liefert eine ölige Phenylhydrazin-Verbindung, und reducirt FEHLING'sche Lösung, jedoch weit schwächer als d-Glykose, indem 1 Mol. des Zuckers nur 2,012 Mol. Kupferoxyd zersetzt.

Einen anderen Harnzucker beschrieb LANDOLPH (C. r. 125, 118 und 612; 127, 765), und behauptete, er trete in zwei, nach Drehungs-, Reductions-, Gährungs- und Multirotations-Vermögen ganz verschiedenen Modificationen auf; nach LE GOFF (C. r. 127, 814), PATEIN und DUFAU (C. r. 128, 375), sowie DENIGÈS (Chz. 27, 618) sind aber diese Angaben völlig irrthümlich, und es liegt nur d-Glykose vor, verunreinigt mit anderen optisch-activen Bestandtheilen, die sich zwar nicht durch das von LANDOLPH be-

nutzte Bleiacetat ausfällen lassen, wohl aber durch Quecksilbernitrat.

Der von GEELMUYDEN (Bioch. 1, 426) unter dem Namen Paidose beschriebene Harnzucker aus dem Urine diabetischer Kinder ist vermuthlich auch nur mehr oder minder unreine Glykose.

6. Hederose, $C_6H_{12}O_6$, entsteht nach HARTSEN (A. ph. III, 6, 299) und VERNET (C. r. 92, 360) aus dem im Epheu enthaltenen Hedera-Glykoside: $C_{32}H_{54}O_8 + H_2O = C_{26}H_{44}O_6 + C_6H_{12}O_6$, krystallisirt in weissen Nadeln, ist stark rechtsdrehend ($\alpha_D = +98{,}88^0$), wirkt reducirend, und geht mit Hefe nicht in Gährung über. Nach HOUDAS (C. r. 128, 1463) muss die Zersetzungsgleichung jedoch richtig lauten

$$\underset{\text{Hederin}}{C_{64}H_{104}O_{19}} = 2\,\underset{\text{Hederidin}}{C_{26}H_{40}O_4} + \underset{\text{Rhamnose}}{C_6H_{12}O_5} + \underset{\text{Hederose,}}{C_6H_{12}O_6}$$

und die reine Hederose bildet feine, glänzende Nadeln vom Smp. 155°, löst sich leicht in Wasser und heissem Alkohol, zeigt $\alpha_D = +102{,}66^0$, und besitzt Multirotation.

7. Indiglycin. Das Glykosid Indikan, das in mehreren als „Indigo-führend" bezeichneten Gewächsen vorkommt, und nach MOLISCH (Bot. 17, 288) unmittelbar in den Chlorophyllkörnern entsteht, zerfällt nach älteren Angaben bei der Hydrolyse in Indigo und Indiglycin, einen süssen, reducirenden, syrupförmigen Zucker der Formel $C_6H_{12}O_6$(?) (SCHUNCK und RÖMER, B. 12, 2311); die Hydrolyse wird nach einigen Forschern durch einen Mikroorganismus, den Bac. indigogenus, bewirkt (ALVAREZ), nach anderen durch ein specifisches Enzym, das Indimulsin (VAN LOOKEREN, Chz. 23, 166; HAZEWINKEL, Chz. 24, 409). Die abgespaltene Zuckerart ist nach VAN LOOKEREN (L. V. 45, 195) identisch mit d-Glykose, auch soll neben ihr nicht Indigo auftreten, sondern Indigweiss, das erst durch eine Oxydase in Indigblau verwandelt wird (BRÉAUDAT, C. r. 127, 769), oder nach HAZEWINKEL (a. a. O.), sowie HOOGEWERFF und TER-MEULEN (R. 19, 166) Indoxyl, das in ähnlicher Weise eine nachträgliche Oxydation zu Indigo erleidet. BEYERINCK behauptet, dass die Indigopflanze, sowie Polygonum tinctorium Indikan enthalte, Isatis tinctoria aber unmittelbar Indoxyl; SCHUNCK (N. 82, 176) bezweifelt dies jedoch, und glaubt an die Existenz zweier Indikane, des krystallisirten β-Indikans, das Indigo und d-Glykose, und des amorphen α-Indikans, das auch noch Indigroth und Indiglycin gebe. Ohne neue Untersuchungen ist der Sachverhalt nicht zu entwirren.

8. Lokaose. Das sog. chinesische Grün, ein aus den Rinden verschiedener Rhamnusarten bereiteter Farblack, zerfällt bei der Hydrolyse in Lokaëtin und Lokaose: $C_{42}H_{48}O_{27} = C_{36}H_{36}O_{21} + C_6H_{12}O_6$; dieser Zucker krystallisirt in kleinen Nadeln, löst sich leicht in Wasser und Weingeist, ist optisch-inactiv, und reducirt Goldchlorid und FEHLING'sche Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher aber beim Kochen, wobei 1 g Zucker 0,954 g Kupfer abscheidet (KAYSER, B. 18, 3417).

9. Mucose. Unter diesem Namen sind verschiedene, jedoch sämmtlich des Kriteriums der Reinheit und Individualität entbehrende Zucker beschrieben worden.

Eine reducirende, gährungsfähige, ein krystallisirtes Osamin und Osazon liefernde Mucose erhielt MÜLLER aus einem Mucin (1896). JAZEWITSCH (C. 98 b, 218) gewann einen ähnlichen Zucker aus dem Mucin der Magen- und Darm-Schleimhaut, sowie des thierischen Gummis; er hatte die Formel $C_6H_{12}O_6$, war rechtsdrehend, gährungsunfähig, gab keine Pentosenreaction, und lieferte ein krystallisirtes Osazon vom Smp. 185°. LEPIERRE spaltete aus einem Ovarialcysten-Mucin durch dreistündiges Erwärmen mit 5 Proc. Essigsäure auf 120° einen optisch-inactiven, gährungsunfähigen Zucker $C_6H_{12}O_6$ ab, dessen Osazon bei 164 bis 165° schmolz (C. r. 126, 1661). LEATHES endlich will das Osamin eines von Chitose verschiedenen Zuckers bei der Hydrolyse von Paramucin mit verdünnter Salzsäure beobachtet haben (C. 1900, 45).

Dass dieses Paramucin, und daher auch die Mucose, die einige Forscher für identisch mit der Chondroglykose erklärten, kein einheitlicher Körper sei, zeigten indess ORGLER und NEUBERG in ihren schon oben wiederholt angeführten Untersuchungen (H. 37, 407); vielleicht ist jedoch das von ihnen in Gestalt einer Oxyaminsäure $C_6H_{10}O_7(NH_2)$ beobachtete Spaltungsproduct aus Chondrosinsäure ein Bestandtheil der sogen. Mucose.

10. Pakoeïn-Zucker entsteht nach VAN DONGEN (C. 1903, 1313) bei der Hydrolyse des Glykosides Pakoeïn aus Cycas circinalis; er krystallisirt in rechtwinkligen Platten, zeigt $\alpha_D = +17°$, giebt ein krystallinisches Osazon vom Smp. 188°, und wirkt reducirend.

11. Paraglykose. Diese Zuckerart soll nach JODIN (C. r. 53, 1252) bei der vermuthlich durch eine Torulacee verursachten sog. weinigen Gährung des Rohrzuckers entstehen (s. diese): sie hat die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6 + H_2O$, bei 100° getrocknet $C_6H_{12}O_6$, ist amorph, zerfliesslich, rechtsdrehend ($\alpha_j = +40°$),

und reducirt FEHLING'sche Lösung etwa so stark wie Milchzucker.

12. Quillaja-Zucker entsteht neben Glykose(?) und viel Galaktose bei der Hydrolyse der Quillajasäure; er ist nicht gährungsfähig, und giebt schon in der Kälte ein schwer lösliches Phenyl-Hydrazon, dessen weisse, mikroskopische Nadeln bei 176° schmelzen, und in heissem Alkohol löslich, in Aether unlöslich sind (HOFFMANN, B. 36, 2711).

13. Saporubrose. Dieser bisher nicht rein gewonnene Zucker, der $\alpha_D = +23{,}67^0$ zeigt, nur schwierig gährt, und ein Osazon vom Smp. 165 bis 170° liefert, bildet sich nach SCHULZ (C. 97, 302) neben Sapogenin bei der Hydrolyse des in der rothen Seifenwurzel enthaltenen Saporubrins.

14. Scammonose. Dieser in mancher Hinsicht der Mannose verwandte Zucker entsteht angeblich bei der Spaltung des Glykosides der Scammonia-Winde:

$$\underset{\text{Scammonin}}{C_{38}H_{156}O_{42}} + 8\,H_2O = \underset{\text{Scammonol}}{2\,C_{16}H_{30}O_3} + \underset{\text{Valeriansäure}}{4\,C_5H_{10}O_2} + \underset{\text{Scammonose.}}{6\,C_6H_{12}O_6}$$

Er ist nicht krystallinisch, zeigt Rechtsdrehung ($\alpha_D^{19} = +17{,}78^0$), gährt mit Hefe, reducirt FEHLING'sche Lösung, von der 1 ccm 0,00763 g Zucker entspricht, giebt ein in hellgelben Nadeln vom Smp. 191° krystallisirendes Osazon, und ein weisses, pulverförmiges, bei 63° schmelzendes, in Aether lösliches Pentabenzoat (KROMER, C. 93, 311). Der nämliche Zucker scheint auch im Ipomoeïn, dem Glykoside von Convolvulus panduratus, enthalten zu sein:

$$\underset{\text{Ipomoeïn}}{C_{78}H_{132}O_{36}} + 10\,H_2O = \underset{\text{Ipomeolsäure}}{2\,C_{16}H_{32}O_3} + \underset{\beta\text{-Methyl-crotonsäure}}{2\,C_5H_8O_2} + \underset{\text{Scammonose;}}{6\,C_6H_{12}O_6}$$

es bildet eine amorphe, hellbraune, stark hygroskopische Masse, ist reducirend und gährungsfähig, und liefert ein krystallisirtes Osazon vom Smp. 198° (KROMER, C. 93, 428).

Mit dem Zucker des Scammonins ist nach POLECK (A. ph. III, 232, 315) der des Jalapins identisch, und nach KROMER (C. 95b, 495 und 790) auch noch der des Turpethins und Convolvulins; trifft dies zu, so erscheint die Existenz der Scammonose mehr als fraglich, da für Convolvulin und Jalapin bewiesen ist, dass ihr Zucker aus einem Gemenge der schon von früheren Forschern beobachteten d-Glykose, und der von VOTOČEK (Z. B. 24, 248 und 25, 297; Chz. 26, 107 und R. 98) entdeckten Rhodeose und Isorhodeose besteht (s. diese).

15. Skimminose, $C_6H_{12}O_6$, entsteht nach EYKMAN (B. 17, R. 441) neben Skimmotin bei der Hydrolyse des Skimmins, eines Bestandtheiles gewisser japanischer Rautenarten: $C_{15}H_{16}O_8 + H_2O = C_9H_6O_3 + C_6H_{12}O_6$; sie ist krystallinisch, und zeigt schwache Rechtsdrehung, $\alpha_D = +24^0\,5'$.

16. Solanose, $C_6H_{12}O_6$, soll beim Zerfalle des in den Kartoffeln und in anderen Solanum-Arten vorhandenen Glykosides Solanin, nach DAVIES (C. 1902 b, 804) $C_{42}H_{75}O_{12}N$, abgespalten werden. ZWENGER und KIND (A. 118, 129), sowie andere Forscher hielten sie für d-Glykose, was aber nach LIEBEN (Chz. 13, 781) und FIRBAS (M. 10, 534) ganz ausgeschlossen sein soll, da die Oxydation keine Zuckersäure ergiebt. Nach VOTOČEK (Z. B. 26, 589), sowie VOTOČEK und VONDRAČEK (Z. B. 27, 257 und 333), liefert die Hydrolyse des Solanins d-Glykose, Rhamnose und eine Hexose, die entweder eine eigenthümliche Zuckerart (Solanose), oder identisch mit dem Zucker aus Convallamarin ist (s. oben). HILGER und MERKENS wieder (B. 36, 3204) wollen aus Solanin nur d-Glykose erhalten haben, und geben als Gleichung des Zerfalles die nachstehende (wenig wahrscheinliche) an:

$$\underset{\text{Solanin}}{2\,C_{52}H_{97}NO_{18}} = \underset{\text{Solanidin}}{2\,C_{39}H_{61}NO} + \underset{\text{d-Glykose}}{3\,C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Crotonsäure.}}{2\,C_4H_6O_2} + 12\,H_2O$$

Nach ZEISEL und WITTMANN (B. 36, 3557) sind die Beobachtungen HILGER's entschieden ganz irrthümlich, da Crotonsäure bei der Hydrolyse des Solanins gar nicht entsteht; neben (nicht krystallisirter) d-Glykose und reiner (krystallisirter) Rhamnose wurde anscheinend noch ein dritter Zucker isolirt, der in Alkohol wenig löslich ist, kaum oder gar nicht reducirend wirkt, und ein höheres Drehungsvermögen zeigt als Rhamnose.

17. Tabakose findet sich nach ATTFIELD (B. 17, R. 69) in den Tabakslaugen vor, ist bisher nicht in krystallisirtem Zustande gewonnen worden, und zeigt keine oder nur eine sehr geringe Rotation. BEHRENS fand in den Tabaksblättern nur Traubenzucker und vielleicht etwas Rohrzucker vor (C. 94, 429).

18. Tewfikose soll zu 5 bis 6 Proc. in der Milch der ägyptischen Büffelkuh vorkommen; sie bildet weisse Krystalle, zeigt $\alpha_D = +48{,}7^0$, und reducirt FEHLING'sche Lösung, jedoch etwa ein Viertel schwächer als Traubenzucker (PAPPEL und RICHMOND, Chz. 14, 1124). Spätere Angaben lassen die Zugehörigkeit dieser Substanz zu den Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ als zweifelhaft erscheinen (Bl. Ass. 13, 465), und möglicher Weise ist sie mit dem der d-Glykose ähnlichen Kohlenhydrate identisch, das den Milchzucker

in kleinen Mengen (0,1 Proc.) auch in der Milch europäischer Kühe häufig zu begleiten pflegt (SMITH, C. 99 b, 448). PORCHER (Bl. III, 29, 828) vermochte aber die Substanz überhaupt nicht darzustellen, und erhielt aus Büffelmilch kein anderes Kohlenhydrat als Milchzucker.

19. Weinzucker. Manche Naturweine enthalten nach MALBOT (Bl. III, 11, 87, 176, 413) einen nicht direct vergährbaren Zucker, der erst durch mehrstündiges Kochen mit Säuren zersetzt wird, nicht reducirend wirkt, und nach einigen Monaten vollständig in Mannit, bei Gegenwart von schwefliger Säure aber in Traubenzucker übergehen soll.

b) Synthetische Zucker.

A. Die β-Acrose.

Die β-Acrose selbst ist bisher nicht bekannt. Das β-Acrose-Phenyl-Osazon entsteht, wie bereits berichtet wurde, in sehr kleiner Menge (1 Proc.) zugleich mit jenem der α-Acrose (i-Fruktose), und geht, beim Ausziehen des Rohproductes mit Aether, in diesen über; man reinigt es, indem man den Aether verdunstet, den Rückstand in Alkohol löst, ihn mit Wasser ausfällt, auf Thonplatten trocknet, mit kaltem Benzol auslaugt, durch Kochen mit 2 Vol. Aceton von den Resten des i-Fruktosazons befreit, und schliesslich seine alkoholische Lösung mit Aether und Ligroin fällt. Durch wiederholtes Auskochen des ursprünglichen Osazongemisches mit 10 Vol. Essigester, in dem das β-Acrosazon viel löslicher ist als sein Isomeres, kann dessen Reindarstellung ebenfalls bewirkt werden.

β-Acrose, als Osazon isolirbar, entsteht ferner, wie schon oben erwähnt, bei der Condensation von Glykolose mit verdünnter Sodalösung (JACKSON, P. S. 15, 238), sowie bei der Condensation der reinen Glycerose, des reinen Dioxyacetons, und daher auch der Rohglycerose (WOHL und NEUBERG, B. 33, 3095 und 3108).

Aus concentrirter Lösung krystallisirt das β-Acrosazon $C_{18}H_{22}N_4O_4$ in kugeligen Aggregaten feiner gelber Nädelchen, oder in grösseren gelben Nadeln vom Smp. 158 bis 159°; es löst sich in 300 Theilen siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Aceton, ziemlich leicht in Essigester, wenig in Benzol, und (falls rein) fast gar nicht in Aether (FISCHER und TAFEL, B. 20, 2566 und 3384). Mit dem i-Gulosazon, dem es in vielen Beziehungen

gleicht, ist es bestimmt nicht identisch (FISCHER und CURTISS, B. 25, 1031), namentlich löst es sich viel leichter als dieses in warmem Essigester. Ein β-Acroson ist ebenfalls bekannt.

p-Bromphenyl-β-Acrosazon, $C_{18}H_{20}Br_2N_4O_4$, das schon FISCHER und CURTISS darstellten, krystallisirt nach WOHL und NEUBERG (B. 33, 3108) zunächst in perlmutterglänzenden Flittern, aus wenig heissem Pyridin mit Wasser gefällt und zweimal aus Alkohol von 60 Proc. umkrystallisirt aber in hellgelben Nadeln vom Smp. 180 bis 183°; es ist gleichfalls in warmem Essigester viel löslicher als die entsprechende i-Gulose-Verbindung.

B. Die β-Formose (Pseudoformose, Isoformose).

Ueber die Entstehung dieser Zuckerart, deren Einheitlichkeit übrigens von FISCHER (B. 21, 988; 22, 359) sowie von TOLLENS (Chz. 21, 636) bezweifelt wird, ist bereits bei Beschreibung der Formose berichtet worden; man erhält die β-Formose nach LOEW (J. pr. II, 34, 51; N. Z. 17, 23) am besten, indem man halbprocentige Formaldehydlösung 12 bis 15 Stunden mit viel granulirtem Zink oder Zinn auf dem Wasserbade rückfliessend digerirt, zum Syrup eindunstet, mit heissem Alkohol auszieht, und das Filtrat mit Aether fällt. Die β-Formose, $C_6H_{12}O_6$, ist ein sehr süsser, optisch-inactiver, stark reducirender Syrup, der nicht zu gähren vermag, gegen Wärme viel beständiger ist als Formose, durch Säuren und Alkalien aber leicht in Humus bezw. Caramel verwandelt wird. Alkoholischer Baryt fällt aus der alkoholischen Lösung die Verbindung $C_6H_{12}O_5 . BaO$; auch existirt eine analoge Bleiverbindung. Das β-Formose-Phenyl-Osazon scheidet sich schon nach kurzem Kochen aus, bildet gelbe, in Aether wenig, in absolutem Alkohol leicht lösliche Krystalle, die bei 123° (gemäss späterer Angabe, B. 21, 171, bei 148°) schmelzen, und soll angeblich auch beim längeren Kochen einer alkoholischen Lösung von Formosazon in Folge einer Umlagerung entstehen; LOEW giebt ihm die Formel $C_{18}H_{22}N_4O_3$, nach FISCHER ist es aber ein Gemenge mindestens zweier Osazone, $C_{17}H_{20}N_4O_3$ und $C_{18}H_{22}N_4O_4$, und letzteres ist das i-Fruktosazon, — was jedoch LOEW (wohl mit Unrecht, s. oben) entschieden bestreitet (B. 22, 470). Von der Formose unterscheidet sich die β-Formose auch dadurch, dass sie mit Resorcin und Salzsäure eine gelb- bis weinrothe, und mit Diphenylamin eine stahlblaue Färbung giebt; sie reducirt Goldchlorid, ammoniakalische Silberlösung, und FEHLING'sche Lösung,

und zwar brauchen 10 ccm der letzteren, mit 40 bezw. 50 ccm Wasser verdünnt, zur völligen Reduction 0,052 bezw. 0,073 g β-Formose.

C. Die Morfose.

Während die Condensation von Formaldehyd mit Kalkhydrat bei 15 bis 20° im Wesentlichen Formose liefert, verläuft der Vorgang nach LOEW (Chz. 23, 542) anders, wenn man bei höherer Temperatur arbeitet, und lässt bei 40 bis 50° in bedeutender Menge, und bei 50 bis 60° ganz vorwiegend, eine neue Zuckerart $C_6H_{12}O_6$, die Morfose, entstehen, die aber bisher nicht rein gewonnen oder als solche isolirt ist. Ihre Individualität, wie auch die der Lycerose (s. unten), muss insofern sogar als sehr zweifelhaft gelten, als sie so gut wie ausschliesslich aus den Eigenschaften von Osazonen gefolgert wird, für deren Einheitlichkeit kein Beweis erbracht wurde, obwohl diese, FISCHER's Untersuchungen gemäss, in einigen Fällen mindestens fraglich, in anderen fast ausgeschlossen erscheint.

Zu ihrer Darstellung schüttelt man zehnprocentige Formaldehydlösung mit Kalkhydrat, erwärmt das mit 8 bis 9 Proc. Alkohol von 95 Proc. versetzte Filtrat auf dem Wasserbade, bis gelbliche Färbung den Eintritt der Reaction ankündigt, setzt nun sofort kaltes Wasser zu, säuert nach gutem Abkühlen ganz schwach mit Schwefelsäure an, verdunstet bei 50 bis 55° zum Syrup, zieht den Zucker mit Alkohol aus, und fällt mit Aether, wobei man die anfängliche Fällung ausscheidet.

Morfose bildet sich auch bei der Condensation von Formaldehyd mit Blei oder Magnesiumsulfat bei 60 bis 70°, sowie bei der Condensation der Rohglycerose unter bestimmten Bedingungen: zu einer gut gekühlten Lösung von 70 g Glycerin und 400 g krystallisirter Soda in 400 g Wasser setzt man in vier Portionen 100 g Brom, lässt 12 Stunden stehen, erwärmt das mit einem Volumen Wasser verdünnte Filtrat eine Minute auf 75° und dann einige Stunden auf 55°, bis bei Zimmertemperatur binnen fünf Minuten kein Glycerosazon mehr ausfällt, säuert schwach mit Essigsäure an, erwärmt 15 Minuten mit je 30 g salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat, und erhält das Filtrat einige Stunden bei 70°, wobei sich die Morfose in Gestalt ihres (noch sehr unreinen) Osazones ausscheidet.

Die Morfose selbst ist eine syrupöse, sehr zersetzliche Masse, die beim Erwärmen mit Salzsäure viel Humusstoffe und Furol liefert.

Das Morfose-Phenyl-Osazon, $C_{18}H_{22}N_4O_4$, krystallisirt nach wiederholtem Auskochen mit Benzol aus viel heissem Wasser in Form eines charakteristischen, kanariengelben, höchst voluminösen Filzes sehr dünner, langer, haarfeiner, gewundener und gebogener Fäden, und hält das Wasser wie ein Schwamm zurück. Es schmilzt bei 157°, ist unlöslich in kaltem Wasser, kaum löslich in Ligroin, wenig löslich in heissem Wasser (400 Theilen), Chloroform, Benzol, und Terpentinöl, und leicht löslich in kaltem Alkohol, Aether, Aceton, und Essigester.

D. Die Lycerose.

Die bisher nicht rein gewonnene Zuckerart Lycerose, $C_6H_{12}O_6$, erhielt LOEW (Chz. 23, 542) durch Condensation der Rohglycerose bei hoher Temperatur. Die Lösung (s. bei Morfose) wird erst mit Essigsäure schwach sauer, dann mit Kalkmilch schwach alkalisch gemacht, zehn Minuten auf 75° erwärmt, wieder mit Essigsäure schwach angesäuert, und mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat erst 15 Minuten, und nach Beseitigung des Niederschlages noch drei Stunden im Wasserbade erwärmt. Aus den auf einem Thonteller getrockneten Osazonen zieht man durch Waschen mit kaltem und Auskochen mit heissem Benzol das in diesem Lösliche aus, extrahirt den aus Toluol umkrystallisirten Rest mit 100 Theilen heissem Wasser, löst den aus sehr viel siedendem Wasser krystallisirten Rückstand in Essigester, setzt bis zur beginnenden Trübung Toluol zu, kocht die anschiessenden Krystalle mit Chloroform aus, und krystallisirt schliesslich nochmals aus viel heissem Wasser um.

Das Lycerose-Phenyl-Osazon, $C_{18}H_{22}N_4O_4$, bildet charakteristische, Wetzstein- oder Spindel-förmige Krystalle vom Smp. 152°, und ist wenig löslich in kaltem und heissem Wasser (zu 9800 bezw. 450 Theilen), Aether, Chloroform, Benzol und Terpentinöl, und leicht löslich in Alkohol und Methylalkohol; Salzsäure führt es rasch in Lyceroson über, zersetzt aber alsbald weiter, wobei viele Huminsubstanzen entstehen.

Condensirt man Formaldehyd oder Rohglycerose bei noch höherer Temperatur (80°), in concentrirten Lösungen, mit grösseren oder geringeren Kalkmengen, u. s. f., so scheinen noch weitere Zuckerarten zu entstehen, deren insofern noch eine grosse Anzahl denkbar ist, als sich schon aus Rohglycerose allein acht Structurisomere zu bilden vermögen, nämlich drei aus je zwei

Molecülen Glycerose, eine aus zwei Molecülen Dioxyaceton, und vier aus je zwei Molecülen beider Zuckerarten bestehende.

Isolirt ist keiner dieser Zucker, und auch keine der anscheinend auftretenden Acetal-ähnlichen Verbindungen mit Formaldehyd. Von den Osazonen sind einige sehr leicht löslich in Aether, andere nur schwierig; eines der letzteren krystallisirt in kugeligen Aggregaten kleiner Nadeln vom Smp. 167°, löst sich wenig in heissem Wasser, ziemlich in absolutem Alkohol, Aceton und Essigester, und könnte mit dem Osazone vom Smp. 168 bis 170° identisch sein, das FENTON (S. 71, 379) bei der Condensation der Glykolose beobachtete.

IV. Methyl-Hexosen.

A. Die α-Rhamno-Hexose.

Die α-Rhamno-Hexose, $C_7H_{14}O_6$ oder $CH_3.(CHOH)_5.COH$, gewinnt man durch Reduction des Laktones der α-Rhamnosecarbonsäure (Rhamnohexonsäure) mit Natriumamalgam, indem man in eine bis zum Gefrieren abgekühlte Lösung von 20 g dieses Laktones in 200 g Wasser allmählich 320 g $2^1/_2$ procentiges Amalgam einträgt, und dabei durch Zusatz von Schwefelsäure stets stark saure Reaction erhält (FISCHER und PILOTY, B. 23, 3104). Sie krystallisirt in farblosen kleinen Säulen oder Tafeln vom Smp. 180°, löst sich schwer in absolutem Alkohol, ziemlich leicht aber in heissem Methylalkohol, schmeckt rein süss, ist nicht gährungsfähig, und zeigt in wässeriger Lösung ($p = 9{,}675$) eine, 12 Stunden nach deren Bereitung constante Rotation $\alpha_D^{20} = -61{,}4^0$, die anfänglich aber um etwa ein Drittel höher ist. Das α-Rhamnohexose-Phenyl-Hydrazon löst sich leicht in Wasser; das α-Rhamnohexose-Phenyl-Osazon, $C_7H_{12}O_4(N_2H.C_6H_5)_2$, das bei viertelstündigem Erwärmen im Wasserbade ausfällt, krystallisirt in feinen gelben Nadeln, die bei 200° unter Zersetzung schmelzen, und sich nicht in Wasser, leicht aber in heissem Alkohol lösen.

Durch Reduction mit Natriumamalgam entsteht α-Rhamnohexit, $CH_3.(CHOH)_5.CH_2OH$, der aus heissem Alkohol oder Methylalkohol in schönen kleinen Prismen anschiesst, bei 170° sintert und bei 173° schmilzt, für $p = 20$ $\alpha_D^{20} = +14{,}0^0$ zeigt, und nicht reducirend wirkt. Die Oxydation der α-Rhamnohexose mit Salpetersäure ergiebt nach FISCHER und MORRELL (B. 27,

382), unter Abspaltung der Methylgruppe, gewöhnliche Schleimsäure.

Mit Blausäure verbindet sich die α-Rhamno-Hexose zum Nitrile der α-Rhamnoheptonsäure, $CH_3.(CHOH)_6.COOH$; diese bildet einen unbeständigen Syrup, der beim Eindampfen in das schön krystallisirte Lakton $C_8H_{14}O_7$ übergeht. Die weissen Nadeln des Laktones sintern bei 158° und schmelzen bei 160°, und sind in Wasser leicht, in absolutem Alkohol und Methylalkohol wenig, und in Aether gar nicht löslich; die Rotation beträgt für $c = 10{,}04$ $\alpha_D^{20} = +55{,}6°$. Beim Kochen der Säure oder des Laktones mit Phenylhydrazin erhält man das Hydrazid $C_8H_{15}O_7.N_2H_2.C_6H_5$; dieses krystallisirt aus Wasser in kugelförmig gruppirten Nadeln, die bei 215° sintern und bei etwas höherer Temperatur unter Gasentwickelung schmelzen, und ist in kaltem Wasser und Alkohol wenig, in heissem Wasser ziemlich löslich.

Durch Reduction des Laktones der Rhamnoheptonsäure mit Natriumamalgam gelangt man zur α-Rhamno-Heptose $C_8H_{16}O_7$ (s. diese).

B. Die β-Rhamno-Hexose.

Die β-Rhamno-Hexose erhielten FISCHER und MORRELL (B. 27, 382) durch Reduction des Laktones $C_7H_{12}O_6$ der β-Rhamnohexonsäure mittelst Natriumamalgam in schwach saurer Lösung. Die Zuckerart selbst ist noch nicht näher untersucht; das β-Rhamnohexose-Phenyl-Osazon, das rasch erhitzt bei 200° unter Zersetzung schmilzt, gleicht in jeder Hinsicht dem der α-Rhamnohexose. Die Oxydation des Zuckers mit Salpetersäure ergiebt, unter Abspaltung der Methylgruppe, l-Taloschleimsäure (s. bei l-Talose).

Vierter Abschnitt.

Heptosen, Oktosen, Nonosen, und Methyl-Derivate.

A. Die α-Glyko-Heptose.

Die α-Glyko-Heptose entsteht durch Reduction des Laktones der α-Glykoheptonsäure mittelst Natriumamalgam; man versetzt eine gekühlte Lösung von 50 g des Laktones in 500 g Wasser mit 4 ccm verdünnter Schwefelsäure und dann mit 250 g $2^1/_2$ procentigem Natriumamalgam, trägt weitere 250 g von diesem ein, indem man stets für saure Reaction sorgt, übersättigt schwach mit Natron, neutralisirt eine halbe Stunde später genau mit verdünnter Schwefelsäure, fällt das Natriumsulfat und andere Verunreinigungen durch Vermischen mit acht Volumen Alkohol von 96 Proc., verdunstet nach zwölftägigem Stehen das Filtrat, und wäscht die ausgeschiedenen Krystalle mit Alkohol von 50, 80 und 100 Proc. (FISCHER, A. 270, 64; N. Z. 29, 64).

Neben d-Galaktose bezw. d-Glykose entsteht α-Glykoheptose auch bei der Hydrolyse der Zucker $C_{13}H_{24}O_{12}$, die man durch Reduction der Laktone der Milchzucker- bezw. Maltose-Carbonsäure erhält (s. unten).

Die α-Glykoheptose, $C_7H_{14}O_7$ oder $CH_2OH.(CHOH)_5.COH$, deren Configuration

```
       COH
        |
    H—C—OH
        |
    H—C—OH
        |
  HO—C—H
        |
    H—C—OH
        |
    H—C—OH
        |
       CH2OH
```

ist, krystallisirt in prachtvollen trimetrischen Tafeln vom Axenverhältniss $a : b : c = 0,8040 : 1 : 1,7821$, die erst bei 180 bis 190° unter Zersetzung schmelzen, und sich wenig in kaltem Wasser (bei 14° in 10,5 Theilen), leicht in heissem, und fast gar nicht in absolutem Alkohol lösen; sie schmeckt schwach süss, zeigt 15 Minuten nach dem Auflösen in Wasser die Drehung $\alpha_D^{20} = -25°$, und später constant $\alpha_D^{20} = -19,7°$ für $c = 10$, ist nicht, oder nach LINDNER (C. 1901, 56) nur mit einer einzigen Art Oberhefe schwach gährungsfähig, und wirkt reducirend, jedoch etwas schwächer als d-Glykose. Die Verbrennungswärme beträgt nach FOGH (C. r. 114, 920) bei constantem Drucke bezw. Volum 783,9 Cal. für 1 g-Mol., die Bildungswärme 359,2 Cal.

Durch weitere Reduction mit Natriumamalgam liefert die α-Glykoheptose den α-Glyko-Heptit $C_7H_{16}O_7$, der aus heissem Alkohol oder Methylalkohol in feinen weissen Prismen vom Smp. 128° anschiesst, sich leicht in Wasser, wenig in heissem Alkohol löst, optisch-inactiv ist, und nach FOGH (a. a. O.) bei constantem Drucke bezw. Volum die Verbrennungswärme 840,9 bezw. 841,2 Cal. für 1 g-Mol., und die Bildungswärme 370,9 Cal. besitzt. Die Behandlung mit Eisessig und etwas Chlorzink ergiebt ein, aus Wasser in mikroskopischen rhombischen Platten vom Smp. 113° krystallisirendes Heptacetat $C_7H_9(C_2H_3O)_7O_7$; beim Erwärmen mit Benzaldehyd in schwefelsaurer Lösung scheidet sich die Mono-Benzalverbindung $C_7H_{14}O_7 = CH.C_6H_5$ in feinen glänzenden, verfilzten Nadeln vom Smp. 214° ab; in kaltem Wasser und in Aether ist sie fast unlöslich, in heissem Wasser etwas löslich, und in heissem absolutem Alkohol ziemlich leicht löslich. Da bei ihrer Bildung das die Benzalgruppe tragende Kohlenstoffatom asymmetrisch wird, so lässt sich ein Auftreten dieser Verbindung in zwei stereoisomeren Formen erwarten. Bei der Darstellung mittelst Schwefelsäure, in der Kälte und im Dunkeln, erhielt FISCHER (B. 27, 1533) in der That, unter nicht genau zu erforschenden Umständen, zunächst eine labile Modification vom Smp. 153 bis 154°; sie löst sich in vier Theilen siedendem Wasser, wenig in kaltem Wasser, ist trocken lichtbeständig, und geht feucht im Lichte allmählich, mit Alkohol gekocht aber sofort, in die stabile Modification vom Smp. 214° über. Verwendet man bei der Darstellung statt der Schwefelsäure rauchende Salzsäure, so erhält man stets sogleich die stabile Form. — Einen Triaceton-α-Glykoheptit, $C_7H_{10}O_7(C_3H_6)_3$, stellte SPEIER (B. 28, 2532) in gleicher Weise dar wie den Diaceton-l-Arabit; er ist ein dicker, gelblicher, bitterer, unter

24 mm Druck bei 200° siedender, mit Wasserdämpfen leicht flüchtiger Syrup, löst sich leicht in kaltem Wasser, und fast allen organischen Lösungsmitteln, aber schwer in heissem Wasser, so dass sich die kalte Lösung beim Erwärmen trübt. Durch heisse verdünnte Salzsäure wird er rasch vollständig hydrolysirt.

Beim anhaltenden Kochen von α-Glykoheptose mit verdünnten Säuren entsteht etwas Furol und viel Humussubstanz; 24 stündiges Kochen von 0,951 g des Zuckers mit 2,5 g Salzsäure von 20 Proc. bei 100° C. liefert 45,7 Proc. bei 105° getrockneter Humusstoffe. Bei der Oxydation mit Brom erhält man wieder α-Glykoheptonsäure oder deren Lakton, bei der Oxydation mit Salpetersäure jedoch die nämliche α-Pentaoxy-Pimelinsäure, die KILIANI (B. 19, 1917) aus dem α-Glykoheptonsäure-Anhydride darstellte. Diese Säure, $C_7H_{12}O_9$ oder $COOH.(CHOH)_5.COOH$, ist in freiem Zustande unbeständig, und geht beim Eindampfen in das Lakton $C_7H_{10}O_8$ über, das in feinen Nadeln vom Smp. 143° krystallisirt, sich sehr leicht in Wasser, weniger in Alkohol, und gar nicht in Aether löst, kein Drehungsvermögen zeigt, und beim Kochen mit Basen die Salze der Säure ergiebt: $C_7H_{10}CaO_9 + 4\,H_2O$ bildet Krusten miskroskopischer Kügelchen, und $C_7H_{10}BaO_9 + 3\,H_2O$ einen weissen krystallinischen Niederschlag.

Ueber die von NEUBERG (B. 35, 4009; 36, 618) aus d-Glykosamin und Blausäure dargestellten 2-Amino-Glykoheptonsäuren ist schon oben berichtet worden.

α-Glykoheptose-Hexanitrat, $C_7H_8(NO_2)_6O_7$, entsteht beim Nitriren nach der Vorschrift von WILL und LENZE (B. 31, 68); es krystallisirt in schönen Nadeln vom Smp. 100°, zeigt $\alpha_D^{20} = +104{,}8°$ (für $c = 3{,}4$ in Alkohol), löst sich leicht in heissem Alkohol, und reducirt heisse FEHLING'sche Lösung.

α-Glykoheptose-α-Hexacetat, $C_7H_8(C_2H_3O)_6O_7$, erhält man nach FISCHER (a. a. O.), durch 15 Minuten langes Kochen von 3 g α-Glykoheptose mit 12 ccm Essigsäureanhydrid und etwas Chlorzink, in Gestalt schöner Krystalle vom Smp. 156°, die in kaltem Wasser wenig, in heissem ziemlich, und in Alkohol, Aether, und Chloroform sehr leicht löslich sind.

α-Glykoheptose-β-Hexacetat. Löst man einen Theil wasserfreies Natriumacetat in vier Theilen heissem Essigsäureanhydrid, setzt einen Theil gepulverte α-Glykoheptose zu, kocht eine Viertelstunde unter Rückflusskühlung, und giesst in zehn Theile Wasser ein, so scheiden sich weisse Flocken dieser isomeren Verbindung aus, die FISCHER anfangs irrthümlich für das Dekacetat

einer Di-α-Glykoheptose hielt (A. 270, 64). Aus heissem Wasser mehrmals umkrystallisirt bildet sie schöne Nadeln vom Smp. 131°.

α-Methyl-α-Glykoheptosid, $C_8H_{16}O_7$, erhält man, indem man 1 Theil des Zuckers mit 12 Theilen Methylalkohol (0,8 Proc. Salzsäure enthaltend) $1^1/_2$ Stunden rückfliessend kocht, im Autoclaven 40 Stunden auf 100° erhitzt, nach der Behandlung mit Silbercarbonat und Thierkohle auf dem Wasserbade eindickt, den Syrup mit $^1/_2$ Vol. absoluten Alkohols einige Tage stehen lässt, den dicken Krystallbrei absaugt, mit Alkohol wäscht, in 15 bis 20 Theilen absoluten Alkohols löst, und die Lösung auf zwei Drittel ihres Volumens eindampft. Es krystallisirt in Büscheln kleiner Prismen vom Smp. 168 bis 170°, schmeckt süss, zeigt für $c = 10$ $\alpha_D^{20} = -74{,}9°$, ist leicht in Wasser, weniger in heissem, absolutem Alkohol (in 20 Theilen), schwer in heissem Aceton, und kaum in Aether löslich, und wird durch Emulsin und Hefeninfusion nicht hydrolysirt (Fischer, B. 28, 1156; Z. 45, 531).

β-Methyl-α-Glykoheptosid scheint in der Mutterlauge der α-Verbindung zurückzubleiben (Fischer, a. a. O.).

Aethyl-α-Glykoheptosid gleicht nach Fischer völlig dem analogen Derivate der d-Glykose (N. Z. 31, 67).

α-Glykoheptose-Aethyl-Mercaptal entsteht wie die analoge Verbindung der Glykose, nur hat man die doppelte Menge Salzsäure anzuwenden, und schwach zu erwärmen; es bildet weisse Nadeln vom Smp. 152 bis 154°, und ist in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht löslich (Fischer, B. 27, 1359).

α-Glykoheptosimin stellten Lobry de Bruyn und van Leent dar (R. 14, 134; B. 28, 3082), vermochten es aber nicht krystallisirt zu gewinnen.

Das α-Glykoheptose-Phenyl-Hydrazon, $C_7H_{14}O_6.N_2H.C_6H_5$, scheidet sich bei 24stündigem Stehen einer abgekühlten Mischung der concentrirten (etwa 66procentigen) Zuckerlösung mit einem kleinen Ueberschusse von Phenylhydrazin, als dicker Krystallbrei aus; krystallisirt man aus wenig heissem Alkohol um, und trocknet im Vacuum über Schwefelsäure, so erhält man weisse Nadeln, die rasch erhitzt bei 170° unter Zersetzung schmelzen, und sehr leicht in Wasser, wenig in kaltem Alkohol, und fast gar nicht in Aether löslich sind.

Das α-Glykoheptose-Bromphenyl-Hydrazon, $C_{13}H_{19}BrN_2O_6$, schmilzt nach Naumann bei 158°, und ist in kaltem Wasser und in Alkohol unlöslich.

α-Glykoheptose-Methylphenyl-Hydrazon, $C_7H_{14}O_6$

$.N_2<^{CH_3}_{C_6H_5}$, erhielt WOHLGEMUTH (H. 35, 568) beim Erwärmen der alkoholischen Lösung gleicher Theile der Componenten in feinen verfilzten Nadeln vom Smp. 150°; es ist optisch-inactiv.

α-Glykoheptose-Diphenyl-Hydrazon, $C_7H_{14}O_6.N_2(C_6H_5)_2$, bildet weisse spiessige Krystalle vom Smp. 140°, löst sich nicht in starkem Alkohol und Aether, und ist optisch-inactiv (WOHLGEMUTH, a. a. O.).

α-Glykoheptose-Phenyl-Osazon. Kocht man das Phenylhydrazon der Glykoheptose mit überschüssigem Phenylhydrazin im Wasserbade, so fällt das α-Glykoheptose-Phenyl-Osason, $C_7H_{12}O_5(N_2H.C_6H_5)_2$, aus; es krystallisirt in Büscheln feiner goldgelber Nadeln, die sich, rasch erhitzt, bei 190° bräunen und bei 195° unter Gasentwickelung schmelzen, löst sich fast gar nicht in Wasser und Aether, schwierig in heissem absolutem Alkohol (in 60 Theilen), und liefert mit starker Salzsäure ein dem d-Glykosone analoges α-Glykoheptoson; 0,15 g des Osazones, gemäss NEUBERG's Vorschrift in Pyridin-Alkohol gelöst, drehen im 100 mm-Rohre +0° 30′ (WOHLGEMUTH, H. 35, 568).

Lässt man eine Lösung von 50 g α-Glykoheptose in 350 ccm Wasser mit 14 ccm wasserfreier Blausäure vier Tage bei 25° stehen, kocht mit einer heiss gesättigten Lösung von 50 g Barythydrat, bis alles Ammoniak ausgetrieben ist, verdünnt auf 1500 ccm, und sättigt bei Siedehitze mit Kohlensäure, so enthält die Flüssigkeit die Baryumsalze zweier isomerer Glyko-Oktonsäuren, $C_8H_{16}O_9$ oder $CH_2OH.(CHOH)_6.COOH$, von denen aber, unter den angegebenen Umständen, das der α-Glykooktonsäure überwiegt, und sich beim Eindampfen zuerst ausscheidet.

Die α-Glyko-Oktonsäure, die an Stelle der Aldehydgruppe der Glykoheptose die Gruppe CHOH.COOH enthält, ist ein farbloser Syrup, der allmählich zu dem Laktone $C_8H_{14}O_8$ erstarrt, und bei starkem Rühren binnen einigen Stunden völlig in dieses übergeht; das Lakton krystallisirt aus heissem Methylalkohol in schönen Nadeln vom Smp. 145 bis 146°, zeigt Rechtsdrehung (für $p = 10{,}4$ $\alpha_D^{20} = +45{,}9°$), löst sich leicht in Wasser, ziemlich leicht in Methylalkohol, wenig in absolutem Alkohol, und besitzt nach FOGH (C. r. 114, 920) bei constantem Drucke bezw. Volum die Verbrennungswärme 837,5 bezw. 837,2 Cal. für 1 g-Mol., und die Bildungswärme 397,8 Cal. Das Baryumsalz der α-Glykooktonsäure, $(C_8H_5O_9)_2.Ba$, krystallisirt in feinen Nadeln, und ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich;

das Calciumsalz krystallisirt nur langsam und schwierig in feinen, biegsamen, sehr wasserlöslichen Nadeln; das Cadmiumsalz erhält man aus der concentrirten wässerigen Lösung in kugeligen Aggregaten feiner, in warmem Wasser leicht löslicher Nadeln. Ein Hydrazid bildet sich schon bei gelindem Ewärmren sehr rasch, und krystallisirt aus heissem Wasser in kugeligen Gebilden feiner farbloser Nadeln, die rasch erhitzt bei 215° unter Zersetzung schmelzen.

Die β-Glyko-Oktonsäure befindet sich in den Mutterlaugen der α-Verbindung, entsteht aber als Hauptproduct, wenn man die Condensation mit der Blausäure bei höherer Temperatur vornimmt (bei 40°), und wird ausserdem auch durch Erhitzen der α-Säure mit Pyridin auf 140° erhalten. Die Säure selbst ist unbeständig. Das Lakton, $C_8H_{14}O_8$, krystallisirt in grossen Prismen vom Smp. 186 bis 188°, ist in heissem Wasser leicht, in heissem Alkohol und Methylalkohol wenig löslich, und zeigt Rechtsdrehung, für $c = 9,4$ $\alpha_D^{20} = +23,6°$; bei mehrstündigem Erhitzen mit Chinolin oder Pyridin auf 140° geht es theilweise in das isomere α-Lakton über. Das Baryumsalz der β-Glykooktonsäure ist amorph und gummös; das Hydrazid ist in kaltem Wasser leicht löslich, und fällt erst bei längerem Kochen, oder auf Alkoholzusatz aus; aus heissem Alkohol krystallisirt es in glänzenden, biegsamen Nadeln, die rasch erhitzt unter theilweiser Zersetzung bei 170 bis 172° schmelzen.

Mit Orcin und Phloroglucin giebt die α-Glykoheptose ganz ähnliche Farb- und Spectral-Reactionen wie die Pentosen (Wohlgemuth, H. 35, 568).

B. Die β-Glyko-Heptose.

Die β-Glyko-Heptose, $C_7H_{14}O_7$, deren Configuration nach Fischer (A. 270, 87; N. Z. 29, 64)

```
       COH
        |
  HO—C—H
        |
    H—C—OH
        |
  HO—C—H
        |
    H—C—OH
        |
    H—C—OH
        |
       CH2OH
```

ist, entsteht bei der Reduction des Laktones der β-Glykoheptonsäure in saurer Lösung mittelst Natriumamalgam. Sie ist bisher selbst nicht krystallisirt erhalten worden, dagegen bildet das β-Glykoheptose-Phenyl-Hydrazon, $C_7H_{14}O_6.N_2H.C_6H_5$, das sich schon in der Kälte bei zwei- bis dreistündigem Stehen krystallinisch abscheidet, aus heissem Alkohol anschiessend feine farblose Nadeln, die rasch erhitzt bei 190 bis 193° unter Gasentwickelung schmelzen, und in Wasser leicht, in Alkohol schwieriger löslich sind; das Osazon der β-Glykoheptose ist mit jenem der α-Verbindung identisch, da die Asymmetrie jenes Kohlenstoffatomes, das die Isomerie der beiden Zucker bedingt, bei der Osazonbildung verschwindet.

Die Oxydation der β-Glykoheptose mit Salpetersäure nach KILIANI's Vorschrift führt zur β-Pentoxy-Pimelinsäure, $COOH.(CHOH)_5.COOH$, die beim Eindampfen ihrer wässerigen Lösung in das Lakton $C_7H_{10}O_8$ übergeht. Aus einer concentrirten Lösung in heissem Essigester krystallisirt dieses in Warzen farbloser Blättchen, oder in Nadeln und Prismen, die sich leicht in kaltem Wasser und heissem Alkohol, schwieriger in Aceton und Essigester lösen, und rasch erhitzt bei 177° unter Gasentwickelung schmelzen; dieses Lakton ist optisch-activ, und zwar beträgt für $p = 9{,}972$ $\alpha_D^{20} = +68{,}5°$. Gegen Alkalien wirkt es als Laktonsäure, und giebt beim Kochen mit ihnen die Salze der β-Pentoxypimelinsäure: $C_7H_{10}CaO_9$ ist in Wasser schwer löslich, und krystallisirt in sehr kleinen weissen Körnern; das Hydrazid $C_{19}H_{24}N_4O_7$ bildet gelbe, in Wasser und Alkohol schwer lösliche Blättchen, und schmilzt unter Zersetzung bei 200°.

C. Die d-Manno-Heptose.

Die d-Manno-Heptose, $C_7H_{14}O_7$, erhielten FISCHER (B. 23, 935), sowie FISCHER und PASSMORE (B. 23, 2226), durch Reduction des α-Mannoheptonsäure-Laktones in saurer Lösung mittelst Natriumamalgam; nach vollendeter Reduction versetzt man bis zur bleibend deutlichen alkalischen Reaction mit Natron, neutralisirt das erkaltete Filtrat genau mit Schwefelsäure, concentrirt im Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation, giesst in zehn Theile siedenden absoluten Alkohol, löst die krystallinisch ausfallenden Natriumsalze in etwas heissem Wasser und behandelt nochmals mit Alkohol, dampft die vereinigten alkoholischen Laugen zum Syrup ein, und lässt diesen, mit absolutem Alkohol

übergossen, ein bis zwei Tage stehen. Den auskrystallisirten Zucker verwandelt man zwecks weiterer Reinigung in sein Hydrazon (s. unten), krystallisirt dieses aus heissem Wasser um, zersetzt es mit rauchender Salzsäure, concentrirt die gereinigte und mit Knochenkohle entfärbte Lösung im Vacuum, übergiesst den Syrup mit absolutem Alkohol, und krystallisirt die Masse, die völlig erstarrt, aus Alkohol von 96 Proc. um.

Die d-Manno-Heptose krystallisirt in kugelförmigen Aggregaten sehr feiner Nadeln, die bei 134° schmelzen und sich bei 190° unter Bräunung zersetzen; beim Krystallisiren aus Methylalkohol scheint sie 1 Mol. Krystallwasser aufzunehmen. Sie schmeckt rein süss, löst sich leicht in Wasser, weniger in heissem Alkohol, zeigt zehn Minuten nach dem Lösen für $c = 11$ $\alpha_D^{20} = +85{,}05$ und später für $\alpha_D^{20} = +68{,}64°$, und ist nicht deutlich gährungsfähig.

Durch Reduction der α-Mannoheptose mit Natriumamalgam in stets schwach saurer Lösung erhält man den α-Manno-Heptit, $C_7H_{16}O_7$, der identisch mit dem, von MÜNTZ und MARCANO (A. ch. VI, 3, 279), sowie von MAQUENNE (C. r. 106, 1235; 107, 583), in verschiedenen Theilen, besonders aber in den Fruchtkernen von Persea gratissima aufgefundenen Perseït ist. Der Perseït krystallisirt in langen, sehr feinen Nadeln vom Smp. 188°, die bei 250° unter Wasserabgabe in einen amorphen Mannitan-ähnlichen Stoff übergehen, löst sich wenig in kaltem Alkohol und kaltem Wasser (bei 14° in 14,7 Theilen), leicht aber in heissem Wasser (bei 74° in 1,3 Theilen), und zeigt schwache Linksdrehung, $\alpha_D = -1° 12'$, die aber auf Zusatz von Borax oder Molybdaten in starke Rechtsdrehung übergeht: für $c = 8$ $\alpha_D = +4{,}75°$ mit Borax; für $c = 0{,}5$ $\alpha_D = +48°$ mit Ammoniummolybdat; für 25 ccm dieser Lösung nebst 2 ccm n-Schwefelsäure $\alpha_D = +132°$ (GERNEZ, C. r. 114, 480; LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN, R. 18, 151); er besitzt nach STOHMANN und LANGBEIN (J. pr. II, 45, 305) bei constantem Volum die Verbrennungswärme 3942,5 cal. für 1 g und 835,8 Cal. für 1 g-Mol., bei constantem Drucke 830,1 Cal. für 1 g-Mol., und die Bildungswärme 373,9 Cal.; FOGH (C. r. 114, 921) giebt für dieselben Grössen die Zahlen 3966,5, 804,9, 841,2, und 368,8 an. Der Perseït wirkt nicht reducirend, liefert bei vorsichtiger Oxydation mit Salpetersäure wieder d-Mannoheptose (FISCHER und PASSMORE, a. a. O.), bei energischer Oxydation nur Oxalsäure, bei der Oxydationsgährung durch Bacterium xylinum aber eine Ketose (BERTRAND, C. r. 126, 762), und geht bei der

Reduction mit Jodwasserstoff zunächst in ein Jodür $CH_2 = CH . (CH_2)_3 . CHJ . CH_3$, und sodann in einen Kohlenwasserstoff C_7H_{12} über, der wahrscheinlich ein Toluol-Tetrahydrür ist, bei weiterer Reduction Toluol-Hexahydrür ergiebt, und, wie die Formeln

$$CH_2{<}{}^{CH_2 . CH_2}_{CH_2 . CH}{\geqslant}C . CH_3 \quad \text{und} \quad CH_2{<}{}^{CH_2 . CH_2}_{CO \;\; . CH}{\geqslant}C . CH_3$$

zeigen, dem Methyl-Cyclohexenon aus Holztheer nahesteht; möglicherweise muss er aber doch als Derivat des Cyclopentans aufgefasst werden (Maquenne, C. r. 108, 101; 114, 667, 918, 1066; Béhal, C. r. 126, 46). Diese Reaction vermittelt also vielleicht eine Verbindung zwischen den Zuckerarten und den Benzolderivaten. Mit concentrirter Schwefelsäure liefert der Perseït eine Sulfosäure, mit Salpetersäure ein Heptanitrat, dessen feine Nadeln bei 138° schmelzen, und in Wasser nicht, in Aether wenig löslich sind (Maquenne, C. r. 106, 1235), sowie ein in Aether leicht lösliches, schwach rechtsdrehendes Trinitrat (?). Das Heptacetat krystallisirt in weissen Nadeln vom Smp. 119°, ist unzersetzt flüchtig, und löst sich nicht in Wasser, leicht aber in Alkohol; das Heptabutyrat ist eine gelbliche, klebrige, in Aether lösliche Flüssigkeit, die sich im Vacuum bei 300° unzersetzt destilliren lässt. Eine krystallisirte Dibenzalverbindung haben Maquenne (A. ch. IV, 19, 12) sowie Lobry de Bruyn und van Ekenstein (R. 18, 151) ebenfalls dargestellt; sie bildet feine Nadeln, die nach Ersterem bei 213°, nach Letzterem bei 230 bis 235° schmelzen, ist unlöslich in Wasser, kaum löslich in Chloroform, wenig löslich in Alkohol und Aceton (10 ccm bei 18° gesättigter Lösung in diesen beiden Mitteln enthalten 2 bis 4 mg), und zeigt $\alpha_D = -60°$ (für $c = 0,05$ in Aceton).

Aus der wässerigen Lösung wird die d-Mannoheptose durch Bleiessig in Gestalt einer nicht näher untersuchten Bleiverbindung ausgefällt.

Das d-Mannoheptose-Phenyl-Hydrazon, $C_7H_{14}O_6 . N_2H . C_6H_5$, krystallisirt in feinen Nadeln, die bei 197° unter Gasentwickelung schmelzen, ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem wenig löslich, und zeigt in rauchender Salzsäure gelöst erst nach längerer Zeit, wenn bereits Zerfall in Phenylhydrazin und den freien Zucker eingetreten ist, Rechtsdrehung. Beim andauernden Kochen mit Phenylhydrazin (15 Minuten) scheidet sich das d-Mannoheptose-Phenyl-Osazon, $C_7H_{12}O_5(N_2H . C_6H_5)_2$, aus; es bildet Rosetten feiner gelber Nadeln, schmilzt rasch er-

hitzt bei 200° unter Zersetzung, ist rechtsdrehend, und löst sich in heissem Alkohol wenig, in Wasser und Aether fast gar nicht.

Mit Blausäure verbindet sich die d-Mannoheptose zum Nitrile der d-Manno-Oktonsäure, $C_8H_{16}O_9$ oder $CH_2OH.(CHOH)_6.COOH$; man isolirt diese am besten mittelst ihres Hydrazides, das man durch anhaltendes Kochen mit Barythydrat zerlegt, worauf man die gereinigte und entfärbte Lösung eindampft, und den Syrup mit Alkohol übergossen stehen lässt. Da die Säure selbst unbeständig ist, krystallisirt das Lakton $C_8H_{14}O_8$; es bildet süss schmeckende Nadeln vom Smp. 167 bis 170°, reagirt neutral, löst sich leicht in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, und zeigt für $c = 12$ $\alpha_D^{20} = -43{,}58°$. Beim Kochen mit Phenylhydrazin entsteht das Hydrazid $C_8H_{15}O_8.N_2H_2.C_6H_5$, das in Sternen farbloser, in Wasser und Alkohol wenig löslicher Nadeln krystallisirt, die rasch erhitzt bei 243° unter Gasentwickelung schmelzen.

D. Die l-Manno-Heptose.

Die l-Manno-Heptose, $C_7H_{14}O_7$, erhielt Smith (A. 272, 182) bei der Reduction des Laktones der l-Mannoheptonsäure mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung, in Gestalt eines nicht krystallisirenden und nicht gährungsfähigen Syrups. Bei weiterer Reduction liefert sie l-Manno-Heptit, $C_7H_{16}O_7$, der in weissen Nadeln vom Smp. 187° krystallisirt, sich in Alkohol löst, und schwach rechtsdrehend ist. Das l-Mannoheptose-Phenyl-Hydrazon, $C_7H_{14}O_6.N_2H.C_6H_5$, bildet farblose, in heissem Wasser lösliche Nadeln, die bei 196° unter Zersetzung schmelzen; das l-Mannoheptose-Phenyl-Osazon, $C_7H_{12}O_5(N_2H.C_6H_5)_2$, krystallisirt in gelben Nadeln, schmilzt unter Gasentwickelung bei 203°, und löst sich in Wasser und Aether fast gar nicht, und in heissem Alkohol nur wenig.

E. Die i-Manno-Heptose.

Durch Vermischen gleicher Theile d- und l-Manno-Heptose entsteht die i-Manno-Heptose, als farbloser, gährungsunfähiger, etwas in absolutem Alkohol, und leichter in Wasser löslicher Syrup (Smith, A. 272, 182); ihr Hydrazon und Osazon krystallisiren, und schmelzen bei 175° bezw. 210°. Die Reduction ergiebt i-Manno-Heptit, $C_7H_{16}O_7$, in feinen Nadeln vom Smp.

203°, allem Anscheine nach eine wirkliche racemische Verbindung, die auch durch Vermischen gleicher Theile Perseït und l-Mannoheptit dargestellt werden kann.

F. Die α-Gala-Heptose.

Die α-Gala-Heptose, $C_7H_{14}O_7$, erhielt FISCHER (B. 23, 936; A. 288, 139; N. Z. 36, 42) durch Reduction des Laktones der α-Galaktosecarbonsäure oder α-Galaheptonsäure mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung; man trennt den Zucker von den Salzen durch Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol, führt ihn in das Hydrazon über, und zerlegt dieses auf bekannte Weise (s. unten); die α-Galaheptose hinterbleibt dann als süsser farbloser Syrup, der sich sehr leicht in Wasser und etwas in absolutem Alkohol löst, schwache Linksdrehung zeigt, und nicht gährungsfähig ist.

Die Reduction der α-Galaheptose verläuft nur langsam, und führt zum α-Gala-Heptit, $C_7H_{16}O_7$ (FISCHER, B. 27, 3198); dieser bildet farblose, schwach süsse Nadeln vom Smp. 183 bis 184°, löst sich leicht in Wasser, ziemlich in Alkohol von 90 Proc., kaum in absolutem Alkohol, und zeigt in kalter wässeriger, mit Borax gesättigter Lösung $\alpha_D^{20} = -4{,}35^{\circ}$.

Die Oxydation der α-Galaheptose ergiebt zunächst α-Galaheptonsäure und weiterhin die bereits bei Besprechung dieser Säure beschriebene α-Galaheptondisäure; über die α-Galaheptosaminsäure (aus dem auf bekannte Weise darstellbaren α-Galaktosimin und Blausäure) ist ebenfalls schon weiter oben berichtet worden.

α-Galaheptose-Phenyl-Hydrazon. Versetzt man eine Lösung von einem Theile des oben erwähnten, noch unreinen Zuckersyrups mit 0,5 Theilen in verdünnter Essigsäure gelösten Phenylhydrazins, wäscht die binnen zwei Stunden ausfallende gelbliche Masse nach dem Abfiltriren mit Wasser, Alkohol, und Aether, und krystallisirt sie unter Zusatz von etwas Knochenkohle aus 25 Theilen kochendem Wasser um, so erhält man das Hydrazon in feinen, baumartig verwachsenen weissen Nadeln, die rasch erhitzt bei 200° unter Gasentwickelung schmelzen; es löst sich in 30 Theilen heissem Wasser oder Alkohol von 50 Proc., und eine Lösung von 0,206 g in 2 ccm eiskalter Salzsäure vom specifischen Gewichte 1,19 nebst 5 ccm Wasser zeigt im 100 mm-Rohre eine Drehung von + 1,5°, die aber rasch abnimmt. Die

Zerlegung des Hydrazones durch Benzaldehyd erfordert anhaltendes wiederholtes Kochen mit überschüssigem Aldehyd.

α-Galaheptose-Phenyl-Osazon fällt erst nach mehrstündigem Kochen aus, krystallisirt in feinen gelben Nadeln, die rasch erhitzt bei 218° unter Zersetzung schmelzen, und löst sich in 200 Theilen siedenden Alkohols.

α-Galaheptose-Cyanhydrin, $C_7H_{14}O_7 . HCN$, scheidet sich als einheitliche Verbindung aus, wenn man eine eiskalte Lösung von 10 g reiner Galaheptose in 10 ccm Wasser mit 2 ccm wasserfreier Blausäure und einem Tropfen Ammoniak 30 Minuten bei 0° stehen lässt; seine farblosen Nadeln schmelzen bei 144 bis 150°.

α-Gala-Oktonsäure. Aus einer Lösung von 10 g des fein gepulverten Cyanhydrines in fünf Theilen Wasser fallen nach sechsstündigem Stehen bei 50 bis 60° farblose Körner des Amides dieser Säure aus; kocht man die ganze Masse sofort mit 100 ccm Wasser und 14 g krystallisirtem Barythydrat bis zum Entweichen allen Ammoniaks, fällt den Baryt quantitativ mit Schwefelsäure, verdunstet das Filtrat im Wasserbade zur Trockne, und krystallisirt den Rückstand aus heissem Wasser und sodann aus Alkohol um, so erhält man das α-Galaheptonsäure-Lakton, $C_8H_{14}O_8$. Es bildet weisse Nadeln vom Smp. 220 bis 223°, löst sich leicht in heissem Wasser, wenig in kaltem (bei 20° in 20 Theilen) und in absolutem Alkohol, und zeigt in wässeriger Lösung für $c = 4{,}62$ $\alpha_D^{20} = +64°$. Bei der Reduction liefert es α-Gala-Oktose (s. unten), beim Kochen mit Baryumcarbonat das in heissem Wasser schwer lösliche und in feinen Nadeln krystallisirende Baryumsalz der α-Galaoktonsäure, $(C_8H_{15}O_9)_2 . Ba$, und beim Kochen mit Phenylhydrazin deren Hydrazid $C_8H_{10}O_5 . N_2H_2 . C_6H_5$; dieses bildet farblose Krystalle, schmilzt unter Zersetzung bei 230°, und löst sich wenig in kaltem, ziemlich in heissem Wasser.

G. Die β-Gala-Heptose.

Die β-Gala-Heptose entsteht nach FISCHER (B. 27, 3198; A. 228, 139; N. Z. 36, 42) durch Reduction des Laktones der β-Galaheptonsäure, und krystallisirt aus ihrer wässerigen, mit Alkohol versetzten Lösung in dicken zugespitzten Säulen, die rasch erhitzt bei 190 bis 194° unter Zersetzung schmelzen; sie schmeckt süss, löst sich leicht in heissem Wasser, zeigt für $c = 9{,}201$ zehn Minuten nach dem Lösen $\alpha_D^{20} = -22{,}5°$, und nach 24 Stunden constant $\alpha_D^{20} = -54{,}5°$.

Die Oxydation liefert zunächst β-Galaheptonsäure, und weiterhin die schon oben beschriebene β-Galaheptondisäure.

H. Die Chito-Heptose.

Von dieser Zuckerart ist bisher nur ein Derivat bekannt, die Chito-Heptonsäure, die NEUBERG (B. 25, 4009) aus Chitose und Blausäure erhielt (s. oben).

I. Die Keto-α-Manno-Heptose.

Ueber diese Zuckerart weiss man bisher allein, dass sie bei der Oxydationsgährung des α-Mannoheptits (Perseïts) durch Bacterium xylinum gebildet wird (BERTRAND, C. r. 126, 762).

K. Die Frukto-Heptose.

Auf die Existenz dieser Zuckerart, die keine gerade Kohlenstoffkette enthält, hat FISCHER aufmerksam gemacht, ohne sie jedoch bisher eingehender zu erforschen (B. 23, 937; 27, 3193).

L. Die Volemose.

Die Volemose, $C_7H_{14}O_7$, entsteht nach FISCHER (B. 28, 1973; Z. 45, 951) bei der Oxydation des in der Natur vorkommenden Volemits (s. unten) mit Salpetersäure oder Brom, und scheint nach BERTRAND (C. r. 126, 762) identisch mit jener Ketose zu sein, die sich bei der Oxydationsgährung des Volemits durch Bacterium xylinum bildet.

Die freie Volemose ist bisher nicht dargestellt, auch gelingt es nicht, sie in Form eines schwer löslichen Hydrazones abzuscheiden. Das Volemose-Phenyl-Osazon erhielt FISCHER, indem er einen Theil Volemit nebst 2,4 Theilen krystallisirter Soda in acht Theilen Wasser löste, bei 0° allmählich mit einem Theile Brom versetzte und eine Stunde schüttelte, die Lösung mit Schwefelsäure eben übersättigte, sie nach dem Vertreiben des Broms durch schweflige Säure mit Natron neutralisirte, zwei Theile Phenylhydrazin, einen Theil Natriumacetat, und zwei Theile 50 procentige Essigsäure zufügte, und $1^1/_2$ Stunden im Wasserbade kochte. Das Osazon $C_7H_{12}O_5(N_2H.C_6H_5)_2$ bildet gelbe Krystalle, die rasch erhitzt bei 196° unter Zersetzung schmelzen,

und löst sich kaum in heissem Wasser, etwas besser in heissem Alkohol.

Den Volemit, $C_7H_{16}O_6$, den BOURQUELOT zuerst aus dem Hutpilze Lactarius volemus isolirte (Chz. 15, R. 190), den aber BOUGAULT und ALLARD (C. r. 135, 796) zu 1,5 Proc. der Trockensubstanz auch in den Wurzeln und Wurzelstöcken einer Anzahl Primulaceen vorfanden, stellt man nach BOURQUELOT (J. ph. VI, 2, 385; Z. 45, 953) am besten dar, indem man 500 g getrocknete Pilzstücke zweimal mit je zwei Litern 85 procentigen Alkohols 20 Minuten im Wasserbade auskocht, die vereinigten Filtrate nach dem Abdestilliren des Alkohols zum Syrup eindampft, diesen mit 95 procentigem Alkohol auszieht, und die Lösung drei bis vier Tage stehen lässt; die Krystalle trocknet man an der Luft, löst sie in acht Theilen heissem Alkohol, filtrirt heiss, lässt das Filtrat ein bis zwei Tage bei 10 bis 14° stehen, wäscht die abgesaugten Krystalle mit 95 procentigem Alkohol und Aether, und trocknet sie bei 60°.

Der reine Volemit krystallisirt nach BOURQUELOT (a. a. O.) und FISCHER (B. 28, 1973; Z. 45, 951) in Kügelchen feiner, weisser, sehr zerbrechlicher Nadeln, oder aus heissem Alkohol in Mannit-ähnlichen Krystallwasser-freien Prismen, die bei 147° sintern, bei 149 bis 151° (nach BOUGAULT bei 154 bis 155°) schmelzen, und sich bei 200° unter Caramelbildung zersetzen. Er schmeckt schwach süss, löst sich bei 14° in 4,5 Theilen Wasser und in 280 Theilen Alkohol von 90 Proc., ist ziemlich löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Aether, und zeigt für $c = 10$ $\alpha_D = +1{,}92$, nach BOUGAULT aber, unabhängig von der Concentration, $\alpha_D = +2{,}65^0$; BOURQUELOT fand für eine Lösung von 1,94 g nebst 0,66 g Borsäure zu 25 ccm $\alpha_D = +2{,}5^0$, und für eine solche von 0,75 g nebst 1,85 g Borax zu 25 ccm $\alpha_D = +22^0$; nach BOUGAULT und ALLARD wirkt Borsäure nicht ein, während eine Lösung von 0,7955 g Volemit nebst 2 g Borax zu 27,6 ccm $\alpha_D = +20{,}83^0$ zeigt.

Volemit ist nicht gährungsfähig, wirkt nicht reducirend, wird durch heisse verdünnte Säuren nicht verändert, und verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Mit ammoniakalischer Kupferlösung giebt er einen bläulichen Niederschlag; Salpetersäure erzeugt ein amorphes Nitrat; ein Acetat krystallisirt in weissen hexagonalen Blättern vom Smp. 119°, ist unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist und Essigsäure, und zeigt in letzterer Lösung $\alpha_D = +19{,}5^0$; ein anderes Acetat vom Smp. 62°, und ein Aethyl-

acetat vom Smp. 206°, das in Chloroform gelöst $\alpha_D = -46,0°$ zeigt, beobachteten BOUGAULT und ALLARD (a. a. O.); die Benzalverbindung bildet seidenglänzende Nadeln vom Smp. 90°, ist leicht löslich in 75procentigem Alkohol, und besitzt Linksdrehung.

M. (Methyl-Heptosen): Die Rhamno-Heptose.

Die Rhamno-Heptose, $C_8H_{16}O_7$ oder $CH_3.(CHOH)_6.COH$, entsteht durch die (nicht glatt verlaufende) Reduction des Laktones der Rhamnoheptonsäure, und ist ein farbloser, süsser, in Wasser und Alkohol sehr löslicher, in Aether unlöslicher Syrup, der schwache Rechtsdrehung zeigt: für $c = 9,4$ $\alpha_D^{20} = +8,4°$. Das sehr charakteristische Rhamnoheptose-Phenyl-Hydrazon $C_8H_{16}O_6.N_2H.C_6H_5$ ist in heissem Wasser leicht, in kaltem aber schwer löslich, und scheidet sich daher schon in der Kälte ab; es krystallisirt in farblosen Nadeln vom Smp. 200°, und wird durch starke Salzsäure glatt zerlegt. Rhamnoheptose-Phenyl-Osazon $C_8H_{14}O_5(N_2H.C_6H_5)_2$ bildet feine gelbe Nadeln, die bei 200° unter Zersetzung schmelzen, und ist in Wasser und Alkohol, und zwar auch in heissem, nur wenig löslich.

Mittelst Blausäure erhält man aus Rhamnoheptose die Rhamno-Oktonsäure, $C_9H_{18}O_9$ oder $CH_3.(CHOH)_7.COOH$, die beim Eindampfen ihrer Lösung in das Lakton $C_9H_{16}O_8$ übergeht; dieses krystallisirt in Gruppen farbloser Nadeln vom Smp. 171 bis 172°, löst sich leicht in Wasser und Alkohol und etwas in Aceton, und zeigt für $p = 4,762$ $\alpha_D^{20} = -50,8°$. Das Hydrazid $C_9H_{17}O_8.N_2H_2.C_6H_5$ scheidet sich aus heissem Wasser in feinen weissen Nadeln ab, die rasch erhitzt bei 220° unter Gasentwickelung schmelzen, und in heissem Wasser schwer löslich sind (FISCHER und PILOTY, B. 23, 3102).

N. Die α-Glyko-Oktose.

Die α-Glyko-Oktose, $C_8H_{16}O_8$, entsteht nach FISCHER (A. 270, 64; N. Z. 29, 64) bei der Reduction des Laktones der α-Glykooktonsäure. Aus Wasser krystallisirt das Hydrat $C_8H_{16}O_8 + 2H_2O$ in feinen weissen Nadeln vom Smp. 93°, die das Krystallwasser im Vacuum theilweise, und beim Erwärmen ganz, jedoch unter beginnender Zersetzung, abgeben. Aus heissem absolutem Alkohol oder Methylalkohol erhält man Krystalle, die neben Wasser auch Krystallalkohol zu enthalten scheinen. Das Hydrat

zeigt für $p = 6{,}496$ $\alpha_D^{20} = -43{,}9^0$, das Anhydrid, das gleichfalls rein süss schmeckt, $\alpha_D^{20} = -50{,}5^0$, auch ist starke Multirotation vorhanden, deren Betrag jedoch nicht ermittelt ist. Gährungsvermögen fehlt vollständig.

Bei weiterer Reduction ergiebt die α-Glykooktose den α-Glyko-Oktit, $C_8H_{18}O_8$, der aus Methylalkohol in feinen weissen Nadeln vom Smp. 141° krystallisirt, sich leicht in Wasser, etwas in absolutem Alkohol, und ziemlich leicht in heissem Methylalkohol löst, in wässeriger Lösung für $p = 10{,}24$ $\alpha_D^{20} = +2^0$, und auf Boraxzusatz $\alpha_D^{20} = +6^0$ zeigt, und eine in feinen Nadeln krystallisirende Benzalverbindung giebt, die bei 170° sintert, bei 185 bis 187° schmilzt, und in heissem Alkohol löslich ist.

Das α-Glykooktose-Phenyl-Hydrazon $C_8H_{16}O_7 . N_2H . C_6H_5$ fällt schon aus kalter Lösung leicht krystallinisch aus, bildet verwachsene Nadeln und Prismen, die rasch erhitzt bei 190° unter Gasentwickelung schmelzen, ist in kaltem Wasser sehr schwer, und in heissem absolutem Alkohol wenig löslich, und wird durch starke Salzsäure ziemlich glatt zerlegt. Das α-Glykooktose-Phenyl-Osazon $C_8H_{14}O_6(N_2H . C_6H_5)_2$ bildet feine gelbe Krystalle, schmilzt rasch erhitzt unter Zersetzung bei 210 bis 212°, und löst sich nur wenig in Wasser, Alkohol, und Methylalkohol.

Mit Blausäure entstehen die Nitrile zweier isomerer Glyko-Nononsäuren $C_9H_{18}O_{10}$, und zwar erhält man aus 30 g α-Glykooktose, gelöst in 150 ccm Wasser, bei 14 tägiger Condensation mit 4,8 ccm wasserfreier Blausäure, bei 10 bis 17° und zuletzt bei 25°, vorwiegend die α-Glyko-Nononsäure; ihr Lakton ist syrupös, zeigt Rechtsdrehung, wirkt nicht reducirend, und ist in Wasser leicht, in absolutem Alkohol schwer löslich. Das Calcium- und Cadmium-Salz sind gummös; das sehr charakteristische Salz $(C_9H_{17}O_{10})_2 . Ba$ krystallisirt in feinen, weissen, bei 130° beständigen, in heissem Wasser leicht löslichen Nadeln. Das gleichfalls sehr charakteristische Hydrazid $C_7H_{17}O_9 . N_2H_2 . C_6H_5$ erhält man aus der zehnprocentigen Säurelösung bei einstündigem Erhitzen; aus heissem Wasser scheidet es sich in schönen, in heissem Wasser und Alkohol schwer löslichen Nadeln aus, die rasch erhitzt bei 234° unter Zersetzung schmelzen.

Aus den Mutterlaugen des direct aus dem rohen Condensationsproducte dargestellten Hydrazides der α-Säure lässt sich mittelst Alkohol und Aether das Hydrazid der β-Glyko-Nonon-

säure ausfällen; es schmilzt bei 194°, löst sich sehr leicht in heissem Wasser, und scheidet sich aus dieser Lösung nur langsam und schwierig wieder aus.

O. Die β-Glyko-Oktose.

Die β-Glyko-Oktose wird durch Reduction des Laktones der β-Glykooktonsäure erhalten (FISCHER, A. 270, 64; N. Z. 29, 64), ist aber bisher noch nicht näher untersucht.

P. Die d-Manno-Oktose.

Durch Reduction des Laktones der d-Mannooktonsäure stellten FISCHER und PASSMORE (B. 23, 2226) die d-Manno-Oktose, $C_8H_{16}O_8$, dar; sie ist ein farbloser, rein süsser, leicht in Wasser, schwer in absolutem Alkohol löslicher Syrup, zeigt etwa $\alpha_D^{20} = -3{,}3°$, und ist gährungsunfähig.

Ihre weitere Reduction, die nur langsam verläuft, führt zum d-Manno-Oktit, $C_8H_{18}O_8$, dessen weisse, in heissem Wasser sehr schwer lösliche Krystalle bei 250° erweichen und bei 258° schmelzen, und der in kleiner Menge unzersetzt verflüchtigt werden kann.

Das d-Mannooktose-Phenyl-Hydrazon $C_8H_{16}O_7.N_2H.C_6H_5$ bildet farblose, in Wasser wenig lösliche Nadeln, die rasch erhitzt bei 212° unter Gasentwickelung schmelzen; das d-Manno-oktose-Phenyl-Osazon $C_8H_{14}O_6(N_2H.C_6H_5)_2$ krystallisirt in feinen gelben Nadeln, ist in heissem Wasser und Alkohol fast unlöslich, und schmilzt rasch erhitzt bei 223° unter Gasentwickelung.

Mit Blausäure erhält man die d-Manno-Nononsäure $C_9H_{18}O_{10}$, deren Lakton $C_9H_{16}O_9$ aus Alkohol in feinen, neutral reagirenden, rein süss schmeckenden Nadeln vom Smp. 176° anschiesst, in Wasser sehr löslich ist, und für $c = 10$ $\alpha_D^{20} = -41°$ zeigt. Ihr Hydrazid $C_9H_{17}O_9.N_2H_2.C_6H_5$ krystallisirt in farblosen Nadeln vom Smp. 254°, und löst sich wenig in heissem Wasser, ziemlich leicht aber in 50 procentiger Essigsäure.

Q. Die Gala-Oktose.

Die Gala-Oktose $C_8H_{16}O_8$ gewann FISCHER (B. 27, 3198; A. 288, 139; N. Z. 36, 42) durch Reduction des Laktones der Galaoktonsäure in fünfprocentiger Lösung mit Natriumamalgam,

als farblosen, bei längerem Stehen erstarrenden Syrup. Aus heissem 80 procentigem Alkohol krystallisirt sie in farblosen glänzenden Blättchen vom Smp. 109 bis 111°, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten, das sehr fest gebunden ist, und bei dreistündigem Erhitzen im Vacuum auf 75° noch nicht entweicht. Die Rotation beträgt etwa $\alpha_D = -40°$; Gährungsvermögen ist nicht vorhanden.

Die Reduction verläuft ziemlich rasch und ergiebt Gala-Oktit, $C_8H_{18}O_8$, der aus heissem Wasser in farblosen Tafeln, aus heissem 90 procentigem Alkohol in feinen verfilzten Nadeln vom Smp. 220 bis 225° krystallisirt, keinen süssen Geschmack besitzt, und nicht reducirend wirkt.

Das Galaoktose-Phenyl-Hydrazon $C_8H_{16}O_7 . N_2H . C_6H_5$ bildet Büschel feiner, in 40 Theilen heissem Wasser löslicher Blättchen, die rasch erhitzt bei 200 bis 205° schmelzen. Das Galaoktose-Phenyl-Osazon krystallisirt in gelben, sehr feinen Nadeln, schmilzt unter Zersetzung bei 220 bis 225°, und ist fast unlöslich in Wasser.

R. Die Sorbo(?)-Oktose.

Von dieser Zuckerart ist bisher nur ein Derivat bekannt der Sorbo(?)-Oktit, $C_8H_{18}O_8$, den Vincent und Meunier (C. r. 117, 760; N. Z. 42, 19) in den Mutterlaugen auffanden, die nach völliger Vergährung des Sorbits verschiedener Rosaceen durch Bacterium xylinum zurückbleiben.

Der Oktit selbst ist ein weisser Syrup, und scheint ein Hydrat zu bilden, da er bei 120° 15 Proc. Wasser verliert, es aber beim Stehen in feuchter Luft langsam wieder aufnimmt; er wirkt nicht reducirend, und zeigt (auf Trockensubstanz berechnet) etwa $\alpha_j^{20} = -3{,}42°$, und auf Zusatz von Borax etwa $\alpha_j^{20} = -10°$.

Ein Acetat krystallisirt in weissen Tafeln vom Smp. 114°, eine Dibenzal-Verbindung $C_8H_{16}O_8(C_7H_6)_2$, die auch zur Isolirung des Oktites diente, aus Benzol als feines Haufwerk, aus Alkohol als dicke Masse feiner Nadeln vom Smp. 140°, aus Chloroform aber in grösseren Nadeln vom Smp. 230°; sie ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in heissem Alkohol und Aether, und ziemlich löslich in siedendem Benzol und Chloroform.

S. (Methyl-Oktosen): Die Rhamno-Oktose.

Die Rhamno-Oktose erhielten Fischer uud Piloty (B. 23, 3102) durch Reduction des Laktones der Rhamnooktonsäure; sie

reducirt FEHLING'sche Lösung, und giebt ein in Wasser unlösliches Phenyl-Osazon vom Smp. 216°, ist aber sonst noch nicht näher untersucht.

T. Die α-Glyko-Nonose.

Die α-Glyko-Nonose, $C_9H_{18}O_9$, entsteht bei der Reduction des Laktones der α-Glykonononsäure (FISCHER, A. 270, 64; N. Z. 29, 64), als farbloser, in Alkohol schwer, in Wasser leicht löslicher, nicht gährungsfähiger, schwach rechtsdrehender Syrup.

Die weitere Reduction ergiebt α-Glyko-Nonit $C_9H_{20}O_9$, der in Büscheln farbloser, kleiner, langgestreckter Tafeln und Prismen krystallisirt, bei 190° sintert, bei 194° schmilzt, nicht reducirend wirkt, und sich leicht in heissem Wasser, schwer aber in absolutem Alkohol löst.

Das α-Glykononose-Phenyl-Hydrazon $C_6H_{18}O_8 . N_2H . C_6H_5$, scheidet sich aus der kalten concentrirten Lösung als feine Krystallmasse aus, und ist in kaltem Wasser und Alkohol sehr wenig, und auch in heissem Wasser nur schwer (in 25 bis 30 Theilen) löslich; mit absolutem Alkohol gefällt bildet es weisse Nadeln, die rasch erhitzt bei 195 bis 200° unter Gasentwickelung schmelzen. Das α-Glykononose-Phenyl-Osazon $C_9H_{18}O_7 . (N_2H . C_6H_5)_2$ scheidet sich auch bei mehrstündigem Erhitzen nur unvollständig ab; seine feinen gelben Nadeln sind in heissem Wasser und Alkohol fast unlöslich, und schmelzen rasch erhitzt bei 230 bis 233° unter totaler Zersetzung.

V. Die d-Manno-Nonose.

Die d-Manno-Nonose $C_9H_{18}O_9$ erhielten FISCHER und PASSMORE (B. 23, 2226) bei der Reduction des Laktones der d-Mannonononsäure; sie krystallisirt aus heissem Alkohol von 96 Proc. in kugelförmigen Aggregaten vom Smp. 130°, zeigt etwa $\alpha_D^{20} = +50^\circ$, und gährt mit Hefe ebenso leicht und vollständig wie d-Glykose.

Das d-Mannononose-Phenyl-Hydrazon $C_9H_{18}O_8 . N_2H . C_6H_5$ bildet schöne, wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser lösliche Krystalle, die rasch erhitzt bei 223° unter Gasentwickelung schmelzen. Das d-Mannononose-Phenyl-Osazon $C_9H_{18}O_7 . (N_2H . C_6H_5)_2$ krystallisirt in gelben, in heissem Wasser und Alkohol fast unlöslichen Nadeln, und schmilzt unter Zersetzung bei 217°.

Fünfter Abschnitt (Anhang).

Den Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ ähnliche und theilweise mit ihnen isomere Körper mit geschlossener Kohlenstoff-Kette [Cyclosen]*).

A. Die Chinite (p-, m-, o-Chinit).

Der einfachste Repräsentant der als Derivate des Hexahydro-Benzols oder Cyclo-Hexamethylens

$$\begin{array}{ccc} & H_2 & \\ & C & \\ H_2C & & CH_2 \\ | & & | \\ H_2C & & CH_2 \\ & C & \\ & H_2 & \end{array}$$

aufzufassenden Zuckerarten mit geschlosser Kette (Cyclosen) ist der gewöhnliche oder p-Chinit $C_2H_{12}O_2$ oder $C_6H_{10}(OH_2)$, so benannt, weil er auch als Hexahydroderivat des Hydrochinons oder p-Dioxybenzols $C_6H_4(OH)_2$ betrachtet werden kann (Baeyer, B. 25, 1037; A. 278, 88).

Man erhält den p-Chinit durch Reduction des p-Diketo-Hexamethylens

$$\begin{array}{ccc} & O & \\ & C & \\ H_2C & & CH_2 \\ | & & | \\ H_2C & & CH_2 \\ & C & \\ & O & \end{array},$$

*) Nicht eingegangen wurde auf fernerstehende Substanzen, wie z. B. die Pinolglykole und Sobrerythrite (Ginsberg, C. 97 b, 4240), die Menthan-Tetrole (Wagner, B. 32, 2069), die Tetrahydro-Naphtylen-Glykole (Bamberger und Lodter, B. 24, 1887; 26, 1835), u. dgl.

das selbst beim Verseifen des Succinylo-Bernsteinsäureesters mit verdünnter Schwefelsäure entsteht, und zwar muss das Natrium-amalgam auf eine, durch Zusatz von Natriumbicarbonat und durch Einleiten von Kohlensäure stets etwas sauer erhaltene Lösung einwirken. Der p-Chinit, auch (1,4)-Cyklohexan-Diose genannt,

```
   H   OH
    \ /
     C
    / \
 H2C   CH2
  |     |
 H2C   CH2
    \ /
     C
    / \
   H   OH
```

tritt hierbei in zwei stereo-isomeren Formen auf, deren Verschiedenheit durch die räumliche Lagerung der substituirenden Gruppen in Bezug auf die Ringebene bedingt sein dürfte, und die als cis- und trans-Form bezeichnet werden, je nachdem sich diese Gruppen auf der nämlichen, oder auf zwei verschiedenen Seiten der Ringebene befinden (s. hierüber weiter unten). Nach Willstätter und Lessing (B. 34, 506) lassen sich die beiden Modificationen leicht trennen, indem man das bei der Reduction erhaltene Gemenge in siedendem Aceton löst; beim Erkalten scheidet sich sofort reiner trans-Chinit aus, während der cis-Chinit erst allmählich später krystallisirt.

Der trans-Chinit bildet längliche, rechteckige Tafeln vom Smp. 139°, ist unzersetzt sublimirbar und destillirbar, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, schwieriger in Aether und Chloroform, leicht in heissem und wenig in kaltem Aceton, und schmeckt erst süss, dann aber bitterlich. Er ist gegen Säuren und Alkalien sehr beständig, wirkt nicht reducirend, wird von Kaliumpermanganat in der Kälte nicht verändert, von Kaliumchromat und Schwefelsäure aber zu Chinon, $C_6H_4O_2$, oxydirt.

Der cis-Chinit bildet Mannit-ähnliche Krystalle, schmilzt schon bei 102°, lässt sich durch Sublimation im Vacuum in Gestalt schöner zugespitzter Prismen gewinnen, und ist in kaltem Aceton leicht, in heissem ausserordentlich leicht löslich.

Concentrirte Bromwasserstoffsäure giebt aus beiden Chiniten Gemenge der beiden p-Dibrom-Hexamethylene $C_6H_{10}Br_2$ (die cis-Form ist flüssig, die trans-Form bildet farblose, in Aether lös-

liche Krystalle vom Smp. 113°), die beim Erhitzen mit Chinolin Bromwasserstoff abspalten, und in die beiden Dihydrobenzole C_6H_8 übergehen (BAEYER, B. 25, 1840). Mit drei Theilen 60procentiger Schwefelsäure eine Stunde rückfliessend gekocht, liefern beide Chinite primär wohl Dihydrobenzol, und weiterhin einen gesättigten Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{16}$, der nach WILLSTÄTTER und LESSING (a. a. O.) vermuthlich

$$CH_2<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>CH-C<\begin{matrix}CH-CH\\CH=CH\end{matrix}>CH,$$

also ein Phenyl-Cyclohexan ist.

Der Diacetyl-Chinit, $C_6H_{10}(O.C_2H_3O)_2$, entsteht beim Behandeln von p-Chinit mit Essigsäureanhydrid; die cis-Form ist anfangs flüssig, bildet später Krystalle vom Smp. 34 bis 36°, und siedet unter 25 mm Druck bei 145 bis 147°; die trans-Form krystallisirt in prachtvollen Nadeln vom Smp. 102 bis 103°, und siedet unter 25 bezw. 710 mm Druck bei 145 bis 147° bezw. 245 bis 250°. Beide Acetate werden durch Barytwasser leicht verseift (BAEYER, B. 25, 1037; A. 278, 88).

Dimethyl-Chinit, $C_6H_8(CH_3)_2(OH)_2$, erhält man aus Dimethyl-Succinylobernsteinsäure-Ester; sein Dibromid, das ein Gemenge einer flüssigen und festen Modification vom Smp. 94° ist, giebt beim Erhitzen mit Chinolin Dihydro-p-Xylol (BAEYER, B. 25, 2122), und sein Dijodid, mit Zinkpulver reducirt, Hexahydro-p-Xylol C_8H_{16} (ZELINSKY und NAUMOW, B. 31, 3206). Ebenso lassen sich, aus den entsprechend substituirten Succinylobernsteinsäure-Estern, der Diäthyl-, Dipropyl-, Diisopropyl- und Methylisopropyl-Chinit gewinnen, deren Dibromide, mit Chinolin erhitzt, in die Dihydro-Derivate des Diäthyl-, Dipropyl-, Diisopropyl-Benzols und des Cymols übergehen (BAEYER, B. 26, 233).

Dijod-Chinit oder p-Dijod-Hexamethylen bildet sich bei Einwirkung concentrirten Jodwasserstoffes auf p-Chinit, und wird durch Zink und Eisessig zu Hexahydrobenzol C_6H_{12} reducirt; die cis-Form ist flüssig, die trans-Form bildet farblose Krystalle vom Smp. 145°. Verdünnter Jodwasserstoff liefert dagegen ein sehr reactionsfähiges Jodhydrin, als farbloses, in Wasser wenig lösliches Oel; mit Zink und Eisessig ergiebt dieses Hexahydrophenol $C_6H_{11}(OH)$, mit Alkalien anscheinend ein Tetrahydrophenol $C_6H_9(OH)$, das durch Bromwasserstoff in Hexahydro-Brombenzol, und weiterhin, beim Erhitzen mit Chinolin, in Tetrahydrobenzol

C_6H_{10} übergeführt wird (BAEYER, B. 26, 229). Das Monojodhydrin des Chinites wird durch Zink und Eisessig zu Hexahydrobenzol oder Hexamethylen C_6H_{12} reducirt (BAEYER, A. 278, 88).

Der Chinit und seine Derivate stehen in wichtigen und nahen Beziehungen zu den Körpern der Terpengruppe, und zwar der Chinit selbst zum Terpin, sein Dibromid zum Dihydrobromid des Limonens, das Dihydrobenzol zum Terpen, das Tetrahydrobenzol zum Menthen, und das Tetrahydrophenol zum Terpineol (BAEYER, a. a. O.).

Isomer mit dem p-Chinit ist der nach KNÖVENAGEL (B. 27, 2341) vermuthlich durch Reduction des Dihydro-Resorcins oder m-Diketo-Hexamethylens mit Alkohol und Natrium darstellbare, auch als (1-3)-Cyclohexan-Diose zu bezeichnende m-Chinit; sein Phenylderivat

$$CH_2<\begin{matrix}CHOH.CH_2\\CHOH.CH_2\end{matrix}>CH.C_6H_5$$

erhält man in schönen Krystallen vom Smp. 157°, durch Reduction des 5-Phenyl-1-3-Diketo-Cyclohexans mit Natrium und Alkohol.

Ein drittes Isomeres ist der o-Chinit, auch (1-2)-Cyclohexan-Diose genannt,

$$HOHC\begin{matrix}\diagup CHOH.CH_2\\ \\ \diagdown CH_2\ .\ CH_2\end{matrix}\!\!>CH_2,$$

den MARKOWNIKOFF (A. 302, 1) aus dem Cyclohexen BAEYER's (A. 278, 88),

$$CH\begin{matrix}/\!\!/ CH_2.CH_2\\ \\ \diagdown CH_2.CH_2\end{matrix}\!\!>CH_2,$$

durch Oxydation mit verdünntem Kaliumpermanganat erhielt, sowie BRUNEL (C. r. 135, 1055; 136, 383) aus seinem Jodhydrin $C_6H_{10}J(OH)$ (s. unten), das beim Erhitzen mit 15procentiger Kalilauge zunächst ein Glykoloxyd $\overbrace{C_6H_{10}..O}$, und weiterhin Cyclohexan-Diose liefert. Der o-Chinit krystallisirt in farblosen orthorhombischen Tafeln vom Smp. 104°, die erst schwach süss, und dann bitterlich schmecken, siedet unter geringer Bräunung bei 236°, und ist in Wasser, Alkohol, Aceton und heissem Benzol leicht, in Aether ziemlich leicht löslich. Er liefert ein flüssiges Diacetat, und ein krystallisirtes Dibenzoat vom Smp. 93,5°, das sich nur wenig in Alkohol löst; der Methylester $C_6H_{10}(OH)(O.CH_3)$ entsteht bei Behandlung des Jodhydrines in methylalkoho-

lischer Lösung mit Silberoxyd, ist eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit vom specifischen Gewichte *sp* 11° = 0,9657, siedet bei 185°, und löst sich leicht in Wasser, Alkohol, und Aether; der ihm sehr ähnliche Aethylester zeigt *sp* 11° = 0,9467, siedet bei 195°, riecht stark nach Minze, und löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwieriger in Wasser. Das oben erwähnte Jodhydrin erhielt BRUNET bei Behandlung von Cyclohexen in ätherischer Lösung mit Jod und Quecksilberoxyd: es krystallisirt in farblosen orthorhombischen Prismen vom Smp. 42°, ist im Vacuum sublimirbar, und mit Wasserdampf leicht flüchtig, unlöslich in Wasser, aber löslich in organischen Solventien. Behandelt man das Cyclohexen statt in ätherischer Lösung in methylalkoholischer oder alkoholischer, so entstehen die Aether des Jodhydrines, $C_6H_{10}J(O.CH_3)$ und $C_6H_{10}J(O.C_2H_5)$, farblose Flüssigkeiten vom specifischen Gewichte *sp* 14° = 1,565 und 1,484, die unter 47 mm Druck bei 114 und 118° sieden.

Als Derivat eines Chinites zu betrachten ist die Methyl-Cyclo-Hexanose,

```
   H   CH3                  H   CH3
    \ /                      \ /
     C                        C
    / \                      / \
H2C     CHOH     oder    H2C     CH2
  |      |                 |      |
H2C     CO               H2C     CO
    \ /                      \ /
    CH2                      CHOH,
```

eine cyclische Keto-Diose. ZELINSKY und ROSCHDESTWENSKY (B. 35, 2695) erhielten sie aus Methyl-(1)-Cyclohexanon-(3),

```
   H   CH3
    \ /
     C
    / \
H2C     CH2
  |      |
H2C     CO
    \ /
    CH2,
```

indem sie dieses in ein Bromid $C_7H_{11}BrO$ überführten, und letzteres in kalte concentrirte Kalilauge eintrugen. Die Substanz ist eine farblose Flüssigkeit, die unter 12 mm Druck bei 86° siedet, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, zeigt $\alpha_D = +21{,}6°$,

64*

reducirt schon in der Kälte alkalische Kupfer- und Silberlösung, färbt sich mit Eisenchlorid stark rothviolett, und scheint bei längerem Stehen einer aldolartigen Condensation zu unterliegen.

B. Der Phloroglucit.

Der Phloroglucit, $C_6H_{12}O_3$, d. i. symmetrisches Trioxy-Hexamethylen,

```
          H   OH
           \ /
            C
           / \
       H2C     CH2
        |       |
    H   |       |   H
     \  |       |  /
      C           C
     /  \       /  \
   HO     \   /     OH
            C
            H2
```

entsteht nach BAEYER (B. 25, 1039) durch Reduction des Phloroglucins $C_6H_3(OH)_3$, und wird nach WISLICENUS (B. 27, 357) am besten erhalten, indem man eine Lösung von 10 g Phloroglucin in 150 g Wasser binnen zwei bis drei Stunden mit 400 g $2^1/_2$ procentigem Natriumamalgam behandelt (und zwar unter stetem Schütteln und Kühlen, und unter zeitweisem Zusatze verdünnter Schwefelsäure, zwecks Erhaltung annähernd neutraler Reaction), hierauf das unveränderte Phloroglucin mit Aether ausschüttelt, aus der im Vacuum eingedickten Lösung das Natriumsulfat durch Alkohol fällt, die Flüssigkeit abermals im Vacuum destillirt, und den gelblichen Syrup längere Zeit stehen lässt.

Der Phloroglucit krystallisirt in schönen, farblosen Rhomboëdern mit 2 Mol. Krystallwasser, das langsam schon im Exsiccator, rasch bei 85° entweicht, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, etwas in Essigester, gar nicht in Aether und Benzol, und schmeckt schwach, aber rein süss. Das Hydrat schäumt bei 115° auf, und erstarrt dann wieder; das Anhydrid schmilzt bei 184 bis 185°, sublimirt theilweise in feinen Nadeln, und destillirt, in kleiner Menge erhitzt, unzersetzt bei 300°.

Beim Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 180 bis 190° entsteht ein krystallisirtes Benzoat; das Acetat ist eine ölige Masse.

Als Derivat eines dem Phloroglucit isomeren asymmetrischen Trioxy-Hexamethylens

H OH
C
H_2C CHOH
H_2C CHOH
CH_2

ist eine von HARRIES (B. 34, 300; 35, 1166 und 1176) dargestellte Cyclose, die **Methyl-Ketotriose**

CH_3 OH
C
H_2C CHOH
H_2C CO
CH_2

anzusehen, die bei der Oxydation von Δ-1-2-Dihydrotoluol (d. i. Methyl-Cyclohexandiën)

C.CH_3
H_2C CH
H_2C CH
CH,

oder bei der Oxydation des von HAGEMANN (B. 26, 876) beschriebenen Methyl-Cyclohexanons

C.CH_3
H_2C CH
H_2C CO
CH_2

entsteht. Man stellt sie dar, indem man 25 g letzterer Verbindung mit 25 g Kaliumpermanganat in zweiprocentiger wässeriger Lösung unter Kühlung behandelt, die abgepresste, mit Kohlensäure gesättigte Flüssigkeit im Vacuum auf 100 ccm eindampft, Pottasche zusetzt, das abgeschiedene Oel mit Aether auszieht, und es unter 12 mm Druck fractionirt. Die Methyl-Ketotriose destillirt bei 118

bis 120° als dicker Syrup, der nach 12 Stunden zu prächtigen Rhomboëdern vom Smp. 52° erstarrt; sie schmeckt bitter, riecht beim Erhitzen nach verbranntem Zucker, reducirt schon in der Kälte Kupfer- und Silberlösung, liefert bei der Oxydation unter Aufspaltung γ-Acetobuttersäure $CH_3.CO.(CH_2)_3.COOH$, und geht bei zweistündigem rückfliessendem Kochen mit 10 Theilen fünfprocentiger Schwefelsäure glatt in Methyl-o-Diketo-Hexamethylen

```
        CH3                          CH3
        |                            |
        C                            CH
       / \\                         /  \
   H2C    C(OH)      bezw.     H2C      CO
    |     |                     |       |
   H2C    CO                   H2C      CO
      \  /                        \    /
       CH2                          CH2
```

über. In starker Natronlauge ist sie klar löslich, doch trübt sich die Flüssigkeit alsbald unter Abscheidung eines Krystallbreies.

Das Semicarbazon der Methyl-Ketotriose, $C_7H_{12}O_2 = N.NH.CO.NH_2$, bildet weisse, in heissem Wasser lösliche Krystalle vom Smp. 222°. Das Hydrazon, $C_7H_{10}O_2 = N_2H.C_6H_5$, scheidet sich schon in der Kälte in gelben Nadeln ab, die bei 140° sintern, und bei 143° unter Zersetzung schmelzen. Das Osazon $C_{19}H_{20}N_4$ scheint unter Abspaltung eines Molecüles Wasser zu entstehen (?), und krystallisirt in goldgelben, in Alkohol löslichen Blättern vom Smp. 128°.

C. Der Betit.

Ein Tetroxy-Hexamethylen $C_6H_8(OH)_4$ scheint eine von Lippmann (B. 34, 1159) in den Endlaugen der Melassen-Entzuckerung in sehr kleiner Menge aufgefundene Substanz, der Betit, $C_6H_{12}O_4$, zu sein.

Der Betit krystallisirt leicht in schönen, farblosen Prismen vom Smp. 224°, ist in kleiner Menge unzersetzt sublimirbar, löst sich leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol und Methylalkohol, und zeigt geringe Rechtsdrehung. Er wirkt nicht reducirend, wird durch kochendes Alkali nicht angegriffen, und liefert bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure viel Chinon. Die methylalkoholische Lösung giebt mit methylalkoholischer Barytlösung einen weissen, körnigen Niederschlag, anscheinend von der

Zusammensetzung $(C_6H_{12}O_4)_2 . 3 BaO$; durch alkoholischen ammoniakalischen Bleiessig wird eine unlösliche Bleiverbindung gefällt.

Als Carbonsäure des Betits ist vielleicht die im Pflanzenreiche bekanntlich weit verbreitete Chinasäure anzusehen.

D. Der Quercit (Eichelzucker).

Als Pentoxy-Hexamethylen, $C_6H_7(OH)_5$ oder

```
              H2
              ||
              C
     H      /   \      H
       \ C          C /
    HO /  |          | \ OH
          |          |
    HO \  |          | / OH
         C          C
     H /    \     /    \ H
              C
            /   \
           H    OH
```

ist der Quercit oder Eichelzucker zu betrachten; von zwölf optisch-activen und vier inactiven Isomeren dieser Zusammensetzung, die nach ASCHAN (B. 35, 3389) möglich sind, ist er bisher die einzige bekannte Form.

Diese von BRACONNOT (A. ch. III, 37, 392) entdeckte, von DESSAIGNES (C. r. 33, 308 und 462; A. 81, 103 und 251), HOMANN (A. 190, 282), und namentlich von PRUNIER (A. ch. V, 15, 1; Bl. II, 29, 312 und 32, 22) näher untersuchte Substanz findet sich in den Eicheln und in kleinen Mengen auch in der Eichenrinde (JOHANSON; ETTI, B. 14, 1826), im Korke (BRÄUTIGAM, C. 98b, 889), und in der Eichengerbsäure, bei deren Hydrolyse sie neben d-Glykose entsteht (BÖTTINGER, B. 14, 1598); in geringer Menge ist sie auch im Tubo-Curare enthalten (BÖHM, A. ph. 235, 661). Man stellt sie am besten dar, indem man Eicheln mit kaltem Wasser auszieht, den Extract im Vacuum bei 40° verdunstet, gleichzeitig vorhandenen vergährbaren Zucker mittelst Hefe zerstört, das Filtrat mit Bleiessig von gelöster Gerbsäure und anderen organischen Stoffen befreit, und es nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoff eindickt; die Krystalle reinigt man durch Umkrystallisiren aus Alkohol, dem man zur Entfernung von Aschenbestandtheilen etwas Salzsäure zufügen kann.

Der reine Quercit krystallisirt in schönen, farblosen, monoklinen Prismen vom Axenverhältnisse $a:b:c = 0{,}7935:1:0{,}7533$, $\beta = 110^\circ 10'$ (BODEWIG), die bei 222 bis 225°, nach BÖTTINGER (B. 14, 1598) bei 234° schmelzen, oberhalb 234° theilweise sublimiren, nach TSCHUGAJEFF (Chz. 25, 89) starke Triboluminescenz besitzen, das specifische Gewicht 1,584 bei 13° zeigen, und angenehm süss schmecken; er löst sich ziemlich leicht in Wasser (in acht bis zehn Theilen), wenig in heissem Alkohol, nicht in Aether, und besitzt Rechtsdrehung, und zwar nach BERTHELOT (A. ch. III, 54, 82) $\alpha_j = +33{,}5^\circ$, nach PRUNIER für $c = 1$ bis 10, $\alpha_D^{16} = +24{,}24^\circ$. Für Lösungen, die in 100 Theilen nachstehende Mengen Quercit enthalten, fand PRUNIER (a. a. O.) die folgenden specifischen Gewichte:

Quercit	Spec. Gewicht	Quercit	Spec. Gewicht
2,00	1,0136	9,13	1,0436
4,80	1,0237	11,26	1,0488
6,41	1,0311	11,40	1,0543
8,09	1,0394	12,40	1,0588

Die Verbrennungswärme beträgt bei constantem Volum 4293,6 cal. für 1 g, und 704,1 Cal. für 1 g-Mol., bei constantem Drucke 704,4 Cal. für 1 g-Mol., die Bildungswärme 273,6 Cal. (STOHMANN und LANGBEIN, J. pr. II, 45, 305); BERTHELOT und RECOURA (A. ch. VI, 13, 341) fanden für die nämlichen Werthe: 4330 cal., 710,1 Cal., 710,4 Cal. und 267,6 Cal.

Erhitzt man Quercit auf 100°, so verliert er allmählich Wasser, und geht in eine Substanz $C_{24}H_{46}O_{19}$, vielleicht $4\,C_6H_{12}O_5 - H_2O$ über. Erhitzt man ihn im Vacuum auf 240°, so scheint zunächst Quercitester, $C_{12}H_{22}O_9$ oder $O{<}{C_6H_{11}O_4 \atop C_6H_{11}O_4}$, zu entstehen, eine weisse, bei 228 bis 230° schmelzende, in Wasser und Alkohol wenig, in Aether gar nicht lösliche, unzersetzt sublimirbare Masse; bei 250° erhält man Quercitan, $C_6H_{10}O_4$, das amorph und hygroskopisch, löslich in Wasser, absolutem Alkohol und Aether, und rechtsdrehend ist; bei 260 bis 290° sublimiren Chinon, $C_6H_4O_2$, Hydrochinon, $C_6H_4(OH_2)$, Chinhydron, $C_{12}H_{10}O_4$, und Pyrogallol, $C_6H_3(OH)_3$.

Heisse und kalte Kalilauge wirken auf Quercit nicht ein, und er reducirt daher FEHLING'sche Lösung nicht; bei der Kalischmelze entweicht viel Wasserstoff, und es entstehen Chinon,

Hydrochinon, Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, und Malonsäure(?); mit Jod und Kalilauge erhält man auch viel Jodmethyl (Rayman, Bl. II, 47, 668), vermuthlich als Product einer secundären Reaction.

Verdünnte Säuren verändern den Quercit nicht. Beim anhaltenden Kochen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure entsteht Benzol, Phenol, Pyrogallol, Chinon, Hexan und Hexylen; rauchende, bei 0° gesättigte Salzsäure liefert beim Erhitzen auf 120 bis 140° verschiedene Chlorhydrine des Quercits (s. unten), sowie ein Monochlorhydrin des Quercitans, $C_6H_9ClO_3$, eine zähe, zerfliessliche, sehr süsse, in absolutem Alkohol lösliche, in Aether unlösliche Masse, die beim Verseifen mit Baryt in Quercitan übergeht. Erwärmt man Quercit mit Braunstein und Schwefelsäure, so sublimirt viel Chinon; die Oxydation mit Salpetersäure ergiebt, nach Scheibler und Kiliani (B. 22, 517), neben Oxalsäure etwas Trioxyglutarsäure, $C_5H_8O_7$, identisch mit der aus l-Arabinose erhaltenen, sowie 5 bis 6 Proc. gewöhnlicher Schleimsäure. Kaliumpermanganat lässt schon in der Kälte viel Kohlensäure entstehen, ferner reducirende Substanzen, Oxalsäure, eine Isomere der Aepfelsäure(?), und Malonsäure, deren Bildung für die Gegenwart der CH_2-Gruppe in Quercit beweisend ist; die Oxydation mit Brom führt anscheinend zu einem Doppellaktone $C_6H_8O_5$, dessen Osazon $C_{18}H_{20}O_3N_4$ schon bei gewöhnlicher Temperatur in Büscheln feiner, gelbrother Nadeln krystallisirt, die bei 170° sintern, bei 180° schmelzen, und sich leicht in kochendem 50procentigem Alkohol lösen (Kiliani und Schäfer, B. 29, 1763).

Mit Bierhefe, mit anderen Saccharomyceten, sowie mit Schizosaccharomyces octosporus (Beyerinck, C. 94b, 614), gährt der Quercit gar nicht, und von den, durch Henneberg (Ö. 30, 1065) beschriebenen Milchsäurebacterien bewirken nur die der zweiten Gruppe schwache Gährung; gewisse Spaltpilze führen ihn jedoch, falls man genügend Alkali zugesetzt hat, allmählich in Buttersäure über; Alkohol entsteht dabei nicht (Fitz, B. 11, 45).

Der Quercit liefert zahlreiche, wohl charakterisirte Verbindungen. Alkoholische Barytlösung fällt $(C_6H_{10}O_5)_2 . BaO + 2H_2O$, als gummöse, in Wasser und Alkohol lösliche Masse, ammoniakalischer Bleiessig ergiebt eine analoge Bleiverbindung, und mit Gyps entsteht ein krystallisirtes, in Weingeist etwas lösliches Doppelsalz, $(C_6H_{10}O_5)_2 . CaSO_4 + 2H_2O$, das bei 100° ein Molecül Krystallwasser abgiebt (Dessaignes, a. a. O.; Prunier, a. a. O.).

Mit Borsäure und Boraten verbindet sich der Quercit nicht

(LAMBERT, C. r. 108, 1016; JEHN, A. ph. 25, 250 und 26, 495). Mit concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade erwärmt, geht er in eine amorphe Sulfosäure über (SCHEIBLER, B. 5, 845); ihre Salze sind gleichfalls amorph, jedoch völlig beständig, und das Baryumsalz spaltet beim Erhitzen mit Wasser unter Druck einen krystallinischen Körper $C_6H_{14}O_6$ ab (?), der mit Quercit nicht identisch, im Uebrigen aber nicht weiter untersucht ist.

Die Chlorhydrine des Quercits stellte PRUNIER durch andauerndes Erhitzen dieses Zuckers mit starker Salzsäure auf 100 bis 140° dar; sie krystallisiren sämmtlich in langen feinen Nadeln, lösen sich in Alkohol und Aether, und zerfallen beim Kochen mit Wasser oder Alkohol; das Monochlorhydrin $C_6H_{11}ClO_4$ schmilzt bei 198 bis 200°, das Trichlorhydrin $C_6H_9Cl_3O_2$ bei 155°, das Pentachlorhydrin $C_6H_7Cl_5$ bei 102°. Auch das Monobromhydrin $C_6H_{11}BrO_4$ ist krystallinisch, und giebt beim Erhitzen Phenol, Chinon, und gebromte Chinone.

Mit Salpeterschwefelsäure liefert der Quercit ein explosives Pentanitrat $C_6H_7(NO_3)_5$; es ist ein amorphes Harz, löst sich leicht in absolutem Alkohol, weniger in Aether, gar nicht in Wasser, entwickelt, mit alkoholischem Natron und Zinkstaub versetzt, allen Stickstoff in Form von Ammoniak, und regenerirt mit Schwefelammonium Quercit (DESSAIGNES, a. a. O.; HOMANN, a. a. O.).

Die Acetate des Quercits erhielten PRUNIER sowie HOMANN durch andauerndes Erhitzen von Quercit mit Eisessig oder Essigsäureanhydrid auf 100 bis 150°; $C_6H_{11}(C_2H_3O)O_5$ ist fest und krystallinisch, $C_6H_{10}(C_2H_3O)_2O_5$ amorph und in absolutem Alkohol löslich, $C_6H_9(C_2H_3O)_3O_5$ amorph, bitter, in Alkohol und Aether löslich, in Wasser aber unlöslich, $C_6H_8(C_2H_3O)_4O_5$ amorph und stark hygroskopisch, und $C_6H_7(C_2H_3O)_5O_5$ ist amorph, sehr bitter, in Aether leicht, in Alkohol etwas, in Wasser kaum löslich, und zerfällt beim Erhitzen auf 270° im Vacuum in Essigsäure und Monoacetyl-Quercitan $C_6H_9(C_2H_3O)O_4$. Als Nebenproduct des Tetracetates scheint auch dessen Chlorhydrin $C_6H_7Cl(C_2H_3O)_4O_4$, aufzutreten, das man auch direct aus Quercit, durch Erhitzen mit Chloracetyl auf 60 bis 80° erhalten kann (PRUNIER, a. a. O.).

Den Acetaten analoge Butyrate gewannen BERTHELOT (A. ch. III, 46, 76), sowie PRUNIER: $C_6H_{11}(C_4H_7O)O_5$ ist amorph, und in Aether leicht, in Alkohol und Wasser wenig löslich, $C_6H_9(C_4H_7O)_3O_5$ und $C_6H_7(C_4H_7O)_5O_5$ sind sehr bittere Syrupe und lösen sich in Wasser kaum, in Aether und Alkohol aber leicht. — Beim Erhitzen des Quercits mit Benzoësäure auf 200°

entsteht nach BERTHELOT ein, in Wasser unlösliches, in Aether lösliches Benzoat; Stearinsäure giebt ein Distearat, und Weinsäure eine Verbindung $C_{22}H_{30}O_{29}$, deren Calciumsalz $C_{22}H_{24}Ca_3O_{29}$ weisse bröckelige Krusten bildet, und vielleicht als $C_6H_{12}O_5 . C_4H_6O_6 + 3(C_4H_4CaO_6)$ aufzufassen ist.

Ein Pentaphenylcarbamat des Quercits, $C_6H_7(CO_2.NH C_6H_5)_5$, erhielt TESMER (B. 18, 2606) als amorphe, in Benzol lösliche Masse, vom Smp. 140°.

Eine Quercit-Carbonsäure

```
          CH2
         /  \
   HOHC      CHOH
               |
                  COOH
   HOHC      C<
                  OH
         \  /
          C
```

ist die von EYKMAN (B. 24, 1294) entdeckte Dioxyhydro-Shikiminsäure, ein Derivat der Shikiminsäure

```
          CH2
         /  \
   HOHC      CHOH
     |        |
   HOHC      C.COOH,
         \  //
          CH
```

die in den Früchten des chinesischen Sternanis und des Ilicium religiosum vorkommt.

E. Der d-Inosit (Matezo-Dambose).

Der d-Inosit ist eines der verschiedenen stereoisomeren Hexaoxy-Hexamethylene $C_6H_{12}O_6$ oder

```
          H   OH
           \ /
            C
   H      /   \      H
     \  C       C  /
   HO /           \ OH
                           ,
   H  \ |       | /  H
        C       C
   HO /   \   /   \ OH
            C
           / \
          H   OH
```

deren Existenz durch die abweichende räumliche Lagerung der Hydroxylgruppen gegenüber der Ringebene bedingt ist (BAEYER, A. 245, 103), und auch nach den Theorien von SACHSSE (B. 23, 1363; Z. Ph. 10, 240) und von MATTHEWS (B. 25, R. 373) ausreichend erklärt werden kann; nach ASCHAN (B. 35, 3389) sind nicht weniger als sieben inactive und zwei optisch-active Formen denkbar.

d-Inosit stellt man durch Kochen seines, in der Natur vorkommenden Methylesters (s. unten) mit concentrirtem Jodwasserstoff dar, wobei Spaltung in Jodmethyl und d-Inosit eintritt. Der reine Zucker krystallisirt aus Alkohol in kleinen wasserfreien Oktaëdern, und aus kaltem Wasser in farblosen Prismen der Formel $C_6H_{12}O_6$, die auch die Moleculargrösse richtig wiedergiebt; aus heissem Wasser erhält man aber rhombisch-hemiëdrische, nach WYROUBOFF (C. 1902b, 1498) schwach doppeltbrechende Prismen $C_6H_{12}O_6 + 2H_2O$, die sich auch bilden, wenn man Hydratkrystalle in die kalte wässerige Lösung einführt, und die das Krystallwasser bei 100° verlieren (MAQUENNE, C. r. 109, 812 und 968; A. ch. VI, 22, 264 und 29, 271; MAQUENNE und TANRET, C. r. 110, 86). Die Krystalle erweichen bei 210°, schmelzen bei 247°, und lösen sich nicht in Aether, wenig in kaltem und heissem Alkohol, sehr leicht aber in Wasser (als Hydrat bei 14° in 2,13, als Anhydrid bei 11° in 1,5 Theilen). Der d-Inosit ist rechtsdrehend, jedoch nicht birotirend, und zwar beträgt, nach MAQUENNE (a. a. O.) für das Hydrat bei $c = 12$ $\alpha_D = +55°$ und für das Anhydrid $\alpha_D = +65°$, nach COMBES (C. r. 110, 46) für das Anhydrid $\alpha_D = +67{,}6°$, und nach WILEY (Am. 13, 228) $\alpha_D = +68{,}4°$. Die Lösungswärme des Anhydrides ist bei 17,9° für ein Molecül —2,05 Cal. (BERTHELOT, C. r. 110, 1244), die Verbrennungswärme 663,6 Cal. für 1 g-Mol., und die Bildungswärme 316,2 Cal. (BERTHELOT und MATIGNON, C. r. 111, 11). Gährungsfähig und reducirend ist der d-Inosit nicht.

Mit Salpetersäure abgedampft giebt der d-Inosit dieselbe Reaction wie der gewöhnliche inactive (Anti- oder Meso-) Inosit, die bei diesem beschrieben werden soll; beim Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 170° entsteht Trijodphenol $C_6H_2J_3(OH)$. Nach DE LAIRE und TIEMANN (B. 26, 2010) wäre zu erwarten, dass, durch symmetrische Abspaltung von drei bezw. zwei Molecülen Wasser, der Inosit und sein Methylester (s. unten) in Phloroglucin, bezw. in Dihydro-Iretol oder Iretol (d. i. methoxylirtes Phloroglucin) übergehen sollten; diese Reaction, die im Hinblick

auf die pflanzliche Synthese von grossem Interesse wäre, ist indess bisher nicht ausgeführt worden; dass in der Pflanze der Inosit nicht aus dem Phloroglucin hervorgehe, sondern umgekehrt selbst die Muttersubstanz des Phloroglucins sei, glaubt auch NICKEL (C. 91, 1041). Ob es gelingt, durch Reduction des Hexaoxybenzols $C_6(OH)_6$ von NIETZKI und BENKISER (B. 18, 505) zu einem Inosite zu gelangen, ist bisher ebenfalls noch nicht untersucht; desgleichen bedarf noch die Frage der Erledigung, ob vielleicht bestimmte Configurationen der Zucker $C_6H_{12}O_6$ mit offener Kette zu einer Ringschliessung, unter Umlagerung zu $(CHOH)_6$, besonders geneigt seien.

Das Hexacetat des d-Inosits ist amorph und rechtsdrehend ($\alpha_D = +9{,}75^0$), das Hexabenzoat bildet glänzende Nadeln und Prismen vom Smp. 253°, und löst sich leicht in Amylalkohol (MAQUENNE, a. a. O.). Nach TANRET (C. r. 120, 630 und J. ph. VI, 1, 147) vermag aber das Hexacetat ebenfalls zu krystallisiren, und wird erst beim Schmelzen amorph; es zeigt dann einen niedrigeren Smp. (52°), wird aber bei längerem Schmelzen unter starker Wärmeentwickelung wieder krystallinisch, und erlangt zugleich den ursprünglichen höheren Schmelzpunkt wieder.

Der Methylester des d-Inosits, $C_7H_{14}O_6$ oder $C_6H_{11}(CH)_3O_6$, findet sich in der Natur als Pinit im Harze der in Oregon und Nebraska wachsenden Pinus Lambertiana (BERTHELOT, A. ch. III, 46, 76), als Sennit in den Sennesblättern (DRAGENDORFF und KUBLY, Z. ch. 1886, 411; SEIDEL, Dissert. 1884), als Matezit im Kautschuk der Lianen von Madagascar (GIRARD, C. r. 77, 995 und 110, 84), und ist auch in der Mutterlauge des Coniferins nachgewiesen (TIEMANN und HAARMANN, B. 7, 609); die Identität des Pinits und Matezits, und daher des d-Inosits und der sogenannten Matezo-Dambose, erkannte zuerst COMBES (C. r. 110, 46), später auch WILEY (Am. 13, 228). Nahe verwandt mit dem Pinit, vielleicht sogar mit ihm identisch, ist auch allem Anscheine nach der sogenannte Abietit, den ROCHLEDER aus den Nadeln der Edeltanne abschied (Z. ch. 1868, 728).

Der Pinit bildet Warzen schöner weisser rhombisch-hemiëdrischer Krystalle vom Smp. 186°, ist bei 200° unzersetzt sublimirbar, schmeckt so süss wie Rohrzucker, löst sich in 1,75 Theilen Wasser von 20°, in 48 Theilen Alkohol von 90 Proc., in 450 Theilen Alkohol von 100 Proc., in 82 Theilen Methylalkohol, und in 10500 Theilen Aether (SEIDEL), hat das specifische Gewicht 1,52, ist weder reducirend noch gährungsfähig, und zeigt Rechtsdrehung,

nach BERTHELOT $\alpha_D = +58{,}6^0$, nach SEIDEL $\alpha_D^{20} = +65{,}22^0$, nach GIRARD $\alpha_D = +64{,}7^0$, nach MAQUENNE $\alpha_D = +65{,}51^0$, und nach COMBES $\alpha_D = +65{,}7^0$. Nicht unmöglich ist es, dass die von BERTHELOT und von MAQUENNE beschriebenen Pinite nicht identisch, sondern nur isomer sind.

Verdünnte Alkalien und Säuren, sowie rauchende Salzsäure bei 100°, spalten den Pinit nicht, wohl aber kochende Jodwasserstoffsäure; in kalter concentrirter Schwefelsäure löst er sich ohne Färbung, Salpetersäure ergiebt Oxalsäure.

Ein Pentanitrat des Pinits gewann SEIDEL als farblose, beim Erhitzen verpuffende Masse, ein Pentacetat als amorphen weissen Niederschlag, der sich leicht in Alkohol und Methylalkohol löste, etwas in Aether, und kaum in Wasser; ein Dibenzoat und Tetrabenzoat, ein Tetra-Stearat, sowie eine Pinit-Weinsäure erwähnt BERTHELOT, gab aber keine nähere Beschreibung. Die Verbindung $C_7H_{12}CaO_6$ bildet nach SEIDEL eine weisse, amorphe, optisch-inactive Masse, und löst sich leicht in Wasser und Weingeist, ziemlich leicht in Methylalkohol, gar nicht aber in Aether; durch Kohlensäure wird sie nicht zersetzt. Ihr sehr ähnlich sind die Verbindungen $C_7H_{12}BaO_6$ und $C_7H_{12}PbO_6$; ammoniakalischer Bleiessig soll ein anderes, anscheinend basisches Salz $C_7H_{14}O_6 . 2\,PbO$ ausfällen.

Die Farbenreactionen des d-Inosits sind die nämlichen wie die des schon lange bekannten i-Inosites (s. unten).

F. Der l-Inosit.

Den l-Inosit erhielt TANRET (C. r. 109, 908) aus seinem, in der Natur vorkommenden Methylester (s. unten), durch Kochen mit Jodwasserstoff.

Der l-Inosit krystallisirt in feinen, sehr glänzenden, leicht verwitternden Nadeln der Formel $C_6H_{12}O_6 + 2\,H_2O$, und zwar erhält man auch aus kaltem Wasser dieses Hydrat (MAQUENNE und TANRET, C. r. 110, 86); aus Alkohol aber krystallisirt das Anhydrid $C_6H_{12}O_6$ in farblosen rhombisch-hemiëdrischen Prismen, die schwach doppeltbrechend sind und das Axenverhältniss $a:b:c = 0{,}9556:1:0{,}7726$ aufweisen (WYROUBOFF, C. 1902b, 1498). Das Krystallwasser entweicht bei 100°. Der l-Inosit erweicht bei 210°, schmilzt bei 247°, und siedet im Vacuum bei 250°, wobei Sublimation stattfindet; er löst sich leicht in Wasser (als Anhydrid bei 11° in 1,5, als Hydrat bei 12° in 2,3 Theilen), wenig in Al-

kohol, gar nicht in Aether, ist weder gährungsfähig noch reducirend, zeigt als Hydrat $\alpha_D = -55^0$ und als Anhydrid $\alpha_D = -65^0$, besitzt aber keine Birotation. Die Lösungswärme in Wasser, sowie die Verbrennungs- und Bildungswärme stimmen völlig mit jenen des d-Inosits überein; die beiden Isomeren können durch Erwärmen nicht in einander übergeführt werden.

Das Hexacetat des l-Inosits ist amorph, linksdrehend ($\alpha_D = -10^0$), und verhält sich im Uebrigen genau so wie das des d-Inosits; das Hexabenzoat krystallisirt in glänzenden Nadeln vom Smp. 252°.

Der Methylester, $C_7H_{14}O_6$ oder $C_6H_{11}(CH_3)O_6$, findet sich als Quebrachit in der Quebrachorinde, und krystallisirt in wasserfreien Prismen vom specifischen Gewichte 1,54 bei 0°, die sich nicht in Aether, ziemlich gut in Alkohol, und leicht in Wasser lösen (bei 10° in 1,7 Theilen); er schmeckt sehr süss, schmilzt bei 186°, siedet im Vacuum bei 200° und sublimirt dabei in schönen Nadeln, zeigt Linksdrehung ($\alpha_D = -80^0$), und ist nicht gährungsfähig. FEHLING'sche Lösung reducirt er nicht, wohl aber heisse ammoniakalische Silberlösung; mit Salpetersäure giebt er die nämliche Reaction wie d-Inosit.

Schwefelsäure erzeugt eine Sulfosäure, Salpetersäure eine Nitroverbindung. Das Acetat krystallisirt in Nadeln vom Smp. 89°, löst sich in Aether, und wird durch verdünnte Säuren oder Alkalien nicht verseift. Ammoniakalischer Bleiessig fällt eine weisse Verbindung aus.

G. Der Racemo-Inosit (Para-Inosit).

Den Racemo- oder Para-Inosit erhielten MAQUENNE und TANRET (C. r. 110, 86) durch Vermischen von Lösungen gleicher Theile d- und l-Inosit, wobei keine Wärmeentwickelung stattfindet (BERTHELOT, C. r. 110, 1244). Er bildet weisse Krystalle der Formel $C_6H_{12}O_6 + 2H_2O$, krystallisirt aber aus kaltem Wasser, ebenso wie der d-Inosit, krystallwasserfrei, und zwar nach WYROUBOFF (C. 1902b, 1498) in monoklinen Zwillingen vom Axenverhältnisse $a : b : c = 1{,}2107 : 1 : 1{,}0761$, $\beta = 91^0\ 55'$, schmilzt bei 253°, ist optisch-inactiv, und löst sich bei 11° erst in 26, bei 15° in 22 Theilen Wasser. Die Lösungswärme des festen Racemo-Inosits beträgt $-7{,}74$ Cal. für ein Molecül, so dass man $+3{,}36$ Cal. als Verbindungswärme der Componenten betrachten kann (BERTHELOT, a. a. O.); die Verbrennungswärme

ist 3676,8 cal. für 1 g, 661,8 Cal. für 1 g-Mol., und die Bildungswärme 318 Cal. (BERTHELOT und MATIGNON, C. r. 111, 11). Das Hexacetat schmilzt amorph bei 60°, krystallisirt bei 216°, das Hexabenzoat bei 217° (TANRET, J. ph. VI, 1, 147).

Zum d- und l-Inosit verhält sich der Racemo-Inosit, so wie zur d- und l-Weinsäure die Traubensäure, d. h. die Inactivität ist durch die entgegengesetzten Drehungsvermögen seiner Componenten bedingt, und durch Zerlegung kann man diese in optischinactiver Form wieder abscheiden. Nach TANRET (Bl. III, 17, 914) wird z. B. durch Aspergillus niger bei niedriger Temperatur vorzugsweise der l-Inosit verbrannt, und der d-Inosit bleibt in der Lösung zurück; Penicillium glaucum vermag hingegen den Racemo-Inosit nicht anzugreifen.

H. Der i-Inosit
(Anti-Inosit, Meso-Inosit, Phaseomannit, Nucit, Dambose).

1. Vorkommen und Darstellung.

Vorkommen. Der i-Inosit, der sich zum d- und l-Inosit verhält, wie die Anti- oder Meso-Weinsäure zur d- oder l-Weinsäure, der also optisch-inactiv in Folge seiner Constitution, und daher nicht in Isomere von entgegengesetzter Rotation spaltbar ist, findet sich im Thier- und Pflanzenreiche so weit verbreitet, dass man nicht umhin kann, eine nähere Beziehung zwischen ihm und den echten Zuckerarten oder deren Muttersubstanzen anzunehmen (z. B. zur Stärke, nach VOHL, A. 101, 50), etwa in der Art, dass eine der stereoisomeren Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ in Folge ihrer Configuration besondere Neigung zeige, sich in gewissen Fällen unter Ringschliessung in die cyclische Form $(CHOH)_6 = C_6H_{12}O_6$ umzulagern.

Entdeckt wurde der i-Inosit von SCHERER (A. 73, 322) im Muskelfleisch, wonach sein Vorkommen im Fleischextracte leicht begreiflich erscheint (KÖNIG und BÖRNER, H. 34, 546); SOKOLOW (A. 81, 375) fand ihn im Herzmuskel, CLOËTTA (A. 99, 289) in Lunge, Leber, Niere und Milz des Ochsen, MÜLLER (A. 103, 140) im menschlichen Gehirne, TAMBACH (C. 96, 116) und FRÄNKEL (C. 96, 1023) zu 0,5 bis 0,8 Proc. in der Schilddrüse, KIPPENBERGER (C. 98b, 675) im Sperma, GALLOIS (C. r. 56, 533) und KÜLZ (F. 16, 135) im Pankreas, in manchen Transsudaten und Cystenflüssigkeiten, im Harne der an Morbus Brightii und Dia-

betes insipidus Erkrankten, sowie im Harne Gesunder nach übermässiger Wasserzufuhr. Nach HOPPE-SEYLER sollen Spuren Inosit auch in jedem normalen Harne vorkommen, was indess KÜLZ nicht bestätigen konnte.

Beim Peptonisiren von thierischem Eiweiss mit Pankreas entsteht nach DANILEWSKY (B. 13, 2132; Bl. II, 41, 255) eine Tyrophenosit genannte Substanz $C_{21}H_{26}N_2O_8$, die man sich durch Zusammentritt von je einem Molecül Tyrosin $C_9H_{11}NO_3$, Inosit $C_6H_{12}O_6$, und Amidophenol C_6H_7NO, unter Abspaltung von zwei Molecülen Wasser, gebildet denken kann; bei der Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt sie zunächst in Amidophenol und einen Körper $C_{15}H_{21}NO_8$, und weiterhin in Tyrosin und Inosit.

Im Pflanzenreiche findet sich Inosit in vielen Papilionaceen, besonders in den unreifen grünen Schnittbohnen (VOHL, A. 101, 50), ferner in den Samen von Erbsen, Linsen, Bohnen, Kressen, Senfpflanzen, und Akazien, und zwar theils vor der Zeit der Reife, theils erst nach dem Eintritte der Keimung (MARMÉ, A. 129, 122; FICK, Chz. 11, 676; WINTERSTEIN, B. 30, 2299); sodann in den Blättern des Spargels, des Löwenzahnes, des Fingerhutes, des Eisenhutes, der Eiche, der Esche, und des Nussbaumes (GINTL, C. 68, 800; GINTL und REINITZER, M. 3, 745; MAQUENNE, Chz. 10, 1623; TANRET und VILLIERS, C. r. 84, 393 und A. ch. V, 23, 389); weiterhin in der Queckenwurzel, in den Aconitum-Knollen, in den Sprossen der Kartoffeln, im Safte der Heidelbeere (NACKEN, Chz. 19, R. 393), in der Rebthränenflüssigkeit, sowie in allen Theilen des Weinstockes (NEUBAUER und CANSTEIN, B. 6, 1411; MACH Ann. Önol. 6, 409; HILGER und GROSS, L. V. 33, 170), namentlich auch im jungen Weinlaube (NEUBAUER, L. V. 16, 427), und im Traubensafte (HILGER, A. 160, 334); endlich in zahlreichen anderen Rankengewächsen (FICK, a. a. O.), in vielen Pilzen, z. B. Clavaria crocea und Lactarius piperatus (MARMÉ, a. a. O.), sowie in der Hefe (NÄGELI, B. 11, 1687). Zu erwähnen ist auch das Vorkommen des Inosits als Monomethylester (sog. Bornesit) im Kautschuk von Borneo, und als Dimethylester (sog. Dambonit) im Kautschuk von Gabon; die Identität der von GIRARD (C. r. 67, 820) aus diesen Estern dargestellten sog. Dambose mit Inosit erkannte MAQUENNE (C. r. 104, 1853).

Häufig scheint der Inosit ursprünglich nicht als solcher vorhanden zu sein. So z. B. enthalten die Samen von Sinapis nigra nach WINTERSTEIN (a. a. O.) einen durch Kochsalzlösung aus-

ziehbaren phosphorhaltigen Stoff, der erst bei der Hydrolyse mit verdünnter Salzsäure Inosit abspaltet; ebenso zerfällt nach POSTERNAK (Chz. 24, R. 139) die Oxymethyl-Phosphorsäure $CH_2(OH).O.PO.(OH)_2$, die ein allgemeines Product der Assimilation grüner Pflanzen sein soll (s. unten), und in Verbindung mit Albuminaten in den Samen aufgespeichert wird, beim Kochen mit Säuren, sowie beim Keimungsprocesse, in Phosphorsäure und Inosit, der durch Condensation des primär gebildeten Formaldehydes zu entstehen scheint (?). Nach weiteren Untersuchungen von POSTERNAK (C. r. 137, 202; Chz. 27, 880) enthalten ganz allgemein die Samen der Pflanzen, in vielen Fällen (z. B. bei Kartoffeln, Zwiebeln, Dahlien, gelben Rüben, ...) aber auch die Wurzeln, eine aus Phosphorsäure und Formaldehyd entstehende gepaarte Säure $C_2H_8P_2O_9$, vermuthlich

$$(HO)_2OP.O\overset{H}{\underset{H}{>}}C-O-C\overset{H}{\underset{H}{<}}O.PO(OH)_2,$$

die bei der Hydrolyse gemäss der Gleichung

$$3\,C_2H_8P_2O_9 + 3\,H_2O = 6\,H_3PO_4 + C_6H_{12}O_6$$

in Inosit und Phosphorsäure zerfällt.

Darstellung. Aus Fleisch erhält man Inosit, indem man es mit Wasser erschöpft, die mit Essigsäure versetzte Lösung aufkocht, das Filtrat mit Bleizucker klärt, nach nochmaliger Filtration den Inosit mit Bleiessig ausfällt, den Niederschlag unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zerlegt, und die concentrirte wässerige Lösung mit starkem Alkohol versetzt (CLOËTTA, A. 99, 289). Aus Pflanzensäften isolirt man den Inosit nach HILGER (A. 160, 333), indem man den mit Baryt oder Kalkmilch neutralisirten wässerigen Auszug mit Bleizucker versetzt, das Filtrat mit Bleiessig fällt, und die wie oben dargestellte concentrirte wässerige Lösung in ein Gemisch von zehn Theilen Alkohol und einem Theile Aether einträgt. MAQUENNE räth (C. r. 104, 297), auf die concentrirte syrupdicke Lösung sieben bis acht Volumprocente concentrirte Salpetersäure einwirken zu lassen, wobei heftige Reaction und Zerstörung fast aller Beimengungen erfolgt, sodann mit vier bis fünf Volumen Alkohol von 90 Proc. und einem Volumen Aether zu fällen, nach 24 Stunden zu filtriren, den rohen Inosit aus verdünnter Essigsäure umzukrystallisiren, erforderlichen Falles nochmals mit Salpetersäure zu reinigen, zuletzt Reste von Gyps mittelst Barythydrat, und dessen Ueber-

schuss mit Ammoniumcarbonat zu entfernen, zur Trockne einzudampfen, und aus Wasser umzukrystallisiren. Nach FICK (Chz. 11, 676) gelingt jedoch die Abscheidung selbst geringer Mengen Inosit rascher und sicherer, wenn man statt mit Wasser mit Alkohol von 60 bis 70 Proc. unter andauerndem Kochen extrahirt, heiss abpresst, und den Alkohol abdestillirt, wobei sogleich Krystallisation erfolgt.

Eine Synthese des Inosits ist bisher nicht gelungen; die von ROSENSTIEHL (C. r. 54, 178), sowie von MAQUENNE (s. unten) versuchte Behandlung von Benzolhexachlorid $C_6H_6 . Cl_6$ mit Silberacetat war unter den gewählten Versuchsbedingungen erfolglos.

2. Eigenschaften.

Der i-Inosit krystallisirt aus Alkohol, sowie aus Wasser und Essigsäure von mehr als 50° C. in wasserfreien, Blumenkohlähnlich gruppirten Nadeln der Formel $C_6H_{12}O_6$, die auch die Moleculargrösse richtig wiedergiebt (MAQUENNE, A. ch. VI, 12, 566); unterhalb 50° erhält man aber das Hydrat $C_6H_{12}O_6 + 2H_2O$ in grossen, sechsseitigen, durchsichtigen, doppeltbrechenden, sehr süss schmeckenden Krystallen des monoklinen Systemes, vom Axenverhältnisse $a:b:c = 1{,}0802:1:0{,}7869$ (ZEPHAROVICH, J. pr. I, 104, 491; VILLIERS, C. r. 84, 35; LEWIS, P. M. V, 29, 139); WYROUBOFF fand jedoch $a:b:c = 1{,}0105:1:0{,}7819$, $\gamma = 90^0 37'$ (C. 1902b, 1498). Letztere Krystalle verwittern leicht, verlieren bei 100 bis 110° ihr Krystallwasser und werden dabei undurchsichtig, und haben das specifische Gewicht 1,524 bei 15°, während das des Anhydrides 1,752 bei 12° beträgt. Der i-Inosit schmilzt bei 225°, erstarrt bei langsamem Erkalten amorph, bei raschem krystallinisch, siedet im Vacuum unzersetzt bei 319° (MAQUENNE, a. a. O.), ist aber, bei vorsichtigem Erhitzen kleiner Mengen, auch an der Luft theilweise sublimirbar (TOLLENS, B. 15, 1633). Das Hydrat löst sich nach TANRET (C. r. 109, 908) bei 12° in 10 Theilen, nach MAQUENNE bei 24° in 5,7 Theilen kaltem, und sehr leicht in heissem Wasser. Das Anhydrid löst sich in 7,5 Theilen Wasser von 15°, in 2,6 Theilen von 70°, sehr leicht in heissem Wasser, in 148,7 bezw. 17,4 Theilen Alkohol von 60 Proc. bei 15 bezw. 70° C., in 329,4 bezw. 40,3 Theilen Alkohol von 70 Proc. bei 15 bezw. 70° C., fast gar nicht in absolutem Alkohol, und nicht in Aether (FICK, Chz. 11, 676). Das specifische Gewicht der gesättigten, wässerigen Lösung des Hydrates

ist nach GINTL (C. 68, 800) bei 10,5° 1,0280, nach VOHL (A. 105, 350) bei 20° 1,0548. Optische Activität ist nicht vorhanden. Die Lösungswärme beträgt +3,38 Cal. für ein Molecül (BERTHELOT, C. r. 110, 1244), die Verbrennungswärme des Anhydrides bei constantem Volum 3679,6 cal. für 1 g, und 662,3 Cal. für 1 g-Mol., bei constantem Drucke 662,3 Cal. für 1 g-Mol., und die Bildungswärme 315,7 Cal. (STOHMANN und LANGBEIN, J. pr. II, 45, 305); für dieselben Werthe fanden BERTHELOT und RECOURA (A. ch. VI, 13, 341): 3703,0 cal., 665,6 Cal. und 313,3 Cal.

Formel und Moleculargrösse des i-Inosits wurde von MAQUENNE endgültig festgestellt (C. r. 104, 297 und 1719), der auch seine Natur als Hexaoxy-Hexamethylen, über die ENGEL (Bl. II, 48, 99) schon früher Vermuthungen geäussert hatte, definitiv aufklärte; der daraufhin unternommene Versuch, Inosit aus einem der Benzol-Hexachloride $C_6H_6.Cl_6$ mittelst Silberacetates darzustellen, glückte jedoch ebenso wenig wie jener ROSENSTIEHL's (s. oben).

Mit Bierhefe und anderen Saccharomyceten, sowie mit Schizosaccharomyces octosporus (BEYERINCK, C. 94b, 614), gährt der Inosit nicht, mittelst gewisser Spaltpilze erhielten indessen VAN DEEN (1861) sowie VOHL (B. 9, 984), neben Propionsäure und Buttersäure, gewöhnliche Milchsäure, und HILGER (A. 160, 336) Paramilchsäure; vermuthlich benutzte Letzterer ein anderes Ferment, und es liegt jedenfalls kein Grund vor, die Richtigkeit seiner Angabe anzuzweifeln, wie dies früher mehrfach geschehen ist (NENCKI und SIEBER, M. 10, 540). Durch den, fälschlich als Ananas-„Hefe" bezeichneten Schimmelpilz von KAYSER (C. 92, 483) wird Inosit gleichfalls vergohren.

Natriumamalgam wirkt nach FICK und nach MAQUENNE (a. a. O.) auf Inosit nicht ein; die Halogene, sowie Phosphortrichlorid und nach CHABRIÉ und JACOB (C. r. 134, 1507) auch Selen-Oxychlorid $SeOCl_2$ verändern ihn in der Kälte nicht, bei 100 bis 140° veranlassen sie aber Zersetzung, und erzeugen Chinon und substituirte Chinonderivate (GIRARD, C. r. 67, 820; MAQUENNE, a. a. O.). Verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure geben beim Kochen keine Lävulinsäure (TOLLENS, A. 227, 229 und 243, 314), und beim Eindampfen zur Trockne scheidet sich der Inosit unverändert ab; die Reduction durch anhaltendes Erhitzen mit 15 Theilen concentrirtem Jodwasserstoff auf 170° liefert Phenol, Trijodphenol, und etwas Benzol. Oxalsäure wird beim Erhitzen mit Inosit bereits unterhalb 100° zersetzt, und es entweichen

Kohlensäure und Ameisensäure (LORIN, Bl. II, 48, 235); die nämlichen Producte erzeugen Uebermangansäure und Chromsäure schon in der Kälte. Verdünnte Salpetersäure wird erst beim Abdampfen zersetzt, und es hinterbleibt Oxalsäure; mittelst concentrirter Säure erhielt MAQUENNE (C. r. 104, 297) bei 100°, neben Oxalsäure, das Tetraoxychinon $C_6(OH)_4O_2$ von NIETZKI und BENKISER (B. 18, 805; 20, 293); in alkoholischer Lösung an der Luft stehend, und nach schwachem Ansäuern mit Baryt gefällt, giebt dieses das Baryumsalz C_6O_6Ba der Rhodizonsäure (Dioxydichinon), und bei weiterer Oxydation das Trichinonhydrat oder Trichinoyl $C_6O_6 + 8H_2O$, das mit schwefliger Säure wieder in Tetraoxychinon, und beim Eindampfen mit Kali in krokonsaures Kalium $C_5K_2O_5 + 2H_2O$ übergeht. — Siedende Alkalien verändern den Inosit nicht, und er reducirt daher FEHLING'sche Lösung nicht (wohl aber, nach MAQUENNE, mit Natron versetzte ammoniakalische Silberlösung); bei der Kalischmelze entsteht hauptsächlich Oxalsäure, bei der Elektrolyse nach VAN DEEN (1861) viel Milchsäure.

3. Verbindungen.

Während FICK (a. a. O.) Verbindungen des Inosits mit Basen, oder Doppelsalze, nicht darzustellen vermochte, fand GIRARD (C. r. 67, 820), dass beim Vermischen methylalkoholischer Lösungen von Inosit und Barythydrat ein weisser Niederschlag $C_6H_{12}O_6 . BaO$ entsteht; desgleichen fällt auf Zusatz alkoholischen ammoniakalischen Bleiessigs ein basisches Bleisalz, $(C_6H_{11}O_6)_2 . Pb + PbO$, in weissen, wasserlöslichen Körnern aus. Versetzt man eine wässerige Inositlösung mit Bleiessig, so scheidet sich eine durchsichtige, in Wasser unlösliche Gallerte ab, die an der Luft rasch kleisterartig wird, und über Schwefelsäure getrocknet die Zusammensetzung $2(C_6H_{12}O_6) + 5PbO$ zeigt (CLOËTTA, A. 99, 289).

Mit Borsäure und Boraten verbindet sich Inosit nicht (LAMBERT, C. r. 108, 1016). Kalte concentrirte Schwefelsäure ergiebt nach GIRARD (a. a. O.) eine syrupöse Inosit-Sulfosäure $C_6H_8SO_7$ (?), die sich in Wasser und Alkohol löst, reducirend wirkt, und gummöse, in Alkohol unlösliche Blei- und Baryumsalze bildet.

Sättigt man einen Theil kalte concentrirte Salpetersäure mit gepulvertem wasserfreiem Inosit, setzt zu der klaren Lösung zwei

Theile Vitriolöl, fällt mit Wasser, und löst die ausfallende sandige Masse in heissem Alkohol, so scheidet sich beim Erkalten Inosit-Hexanitrat $C_6H_6(NO_3)_6O_6$, und beim Verdunsten der Mutterlauge Inosit-Trinitrat $C_6H_9(NO_3)_3O_6$ aus (VOHL, B. 7, 106; CHAMPION, C. r. 73, 114). Letzteres krystallisirt in weissen, sehr beständigen Nadeln, ersteres in rhombischen, wasserunlöslichen, in Alkohol aber löslichen, sehr explosiven Tafeln und Säulen vom Smp. 120°; es reducirt Kupfer- und Silberlösung, giebt mit alkoholischem Kali Trichinonhydrat und andere Oxychinon-Derivate, mit alkoholischer Schwefelsäure Inosit und Ester der salpetrigen Säure, und mit heisser Kalilauge, sowie mit Essigsäure und Eisenfeile, Ammoniak und andere Zersetzungsproducte, aber keine Amidoverbindungen (MAQUENNE, C. r. 104, 1719; Bl. II, 48, 54).

Ein Inosit-Tetracetat und Inosit-Pentacetat, und zugleich auch einen Acetochlor-Inosit, erhielt FICK (C. 87, 452) durch Kochen von Inosit mit Eisessig oder Essigsäureanhydrid; das Pentacetat bildet monokline Krystalle vom Smp. 216°, ist unzersetzt flüchtig, unlöslich in Wasser, aber löslich in heissem, absolutem, mit etwas Eisessig versetztem Alkohol. Das Inosit-Hexacetat, $C_6H_6(C_2H_3O)_6O_6$, gewann MAQUENNE (a. a. O.) durch Acetyliren unter Zusatz von etwas Chlorzink, das hierbei die Reaction in keiner Weise verändert (TANRET, C. r. 120, 194); es krystallisirt in kleinen, in Wasser unlöslichen, in heissem Alkohol löslichen Tafeln, schmilzt unter Sublimation bei 212°, siedet im Vacuum bei 234°, und wird durch alkoholisches Kali oder starke Säuren glatt verseift. Geschmolzen, erstarrt es nach TANRET (C. r. 120, 630; J. ph. VI, 1, 147) amorph, und schmilzt dann schon bei 60°; erhält man es jedoch längere Zeit im Schmelzen, so wird es, unter starker Wärmeentwickelung, wieder krystallinisch, und zeigt dann auch wieder den höheren Schmelzpunkt. Ganz ähnlich verhält sich das krystallisirte Inosit-Hexabenzoat, $C_6H_6(C_7H_5O)_6O_6$, das bei 258° schmilzt. — Ein Inosit-Hexachlorhydrin $C_6H_6.Cl_6$ darzustellen, gelingt nicht (MAQUENNE, C. r. 104, 1719).

Der Inosit-Monomethyl-Ester, $C_6H_{11}(CH_3)O_6$, findet sich als Bornesit im Kautschuk von Borneo (GIRARD, C. r. 73, 426 und 77, 995), und lässt sich aus den Waschwässern der Kautschukfabriken isoliren (FLINT und TOLLENS, A. 272, 288). Er bildet weisse, durchsichtige, leicht in Wasser, aber nur wenig in Alkohol lösliche rhombische Prismen, die bei 199 bis 203° schmelzen, und bei 205° fast unzersetzt sublimiren; er besitzt

Rechtsdrehung ($\alpha_D = +31,6^0$), ist nicht gährungsfähig, wirkt nicht reducirend, und liefert eine, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Nitroverbindung vom Smp. 35°. Beim einstündigen Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 120° zerfällt der Bornesit in Jodmethyl und i-Inosit, dessen Identität mit der früher Dambose genannten Zuckerart MAQUENNE erkannte (A. ch. VI, 12, 566).

Der Inosit-Dimethyl-Ester, $C_6H_{10}(CH_3)_2O_6$, oder Dambonit, ist ein Bestandtheil des Kautschuks von Gabon sowie der Kautschukmilch der Castilloa elastica, und bildet sehr süss schmeckende, weisse, hexagonale Prismen oder lange Nadeln, die 3 Mol. Krystallwasser enthalten, in Wasser und Alkohol leicht löslich sind, bei 195° schmelzen, und bei 200 bis 210° ohne Zersetzung sublimiren (GIRARD, C. r. 67, 820; WEBER, B. 36, 3110). Der Dambonit ist optisch inactiv, gährt nicht, wirkt nicht reducirend, und wird von verdünnten Säuren und concentrirten Alkalien selbst bei 100° nicht angegriffen; concentrirte Schwefelsäure verkohlt ihn, starke Salpetersäure erzeugt Ameisensäure, Oxalsäure und Zuckersäure (?). Sein Tetracetat, $C_6H_6(O.C_2H_3O)_4(O.CH_3)_2$, erhielt MAQUENNE (a. a. O.) in Gestalt feiner, in Wasser unlöslicher Nadeln, die bei 193° schmelzen, und bei 335 bis 340° unter theilweiser Zersetzung sublimiren; das analoge Tetrabenzoat ist ebenfalls bekannt, und krystallisirt in kleinen Nadeln vom Smp. 250°, die sich nicht in Wasser, und kaum in heissem Alkohol lösen. Durch Vermischen alkoholischer Lösungen von Dambonit und Jodkalium gewann GIRARD (a. a. O.) ein schön krystallisirtes Doppelsalz $C_6H_{10}(CH_3)_2O_6 + KJ$. Beim Erhitzen von Dambonit mit Chlor- oder Jodwasserstoffsäure auf 100 bis 120° zerfällt er in Jodmethyl und Inosit.

Mit Phenylhydrazin oder Natriumbisulfit verbindet sich der Inosit nicht (FISCHER, B. 17, 579; MAQUENNE, a. a. O.).

4. Nachweis.

Wie bereits erwähnt, reducirt Inosit die FEHLING'sche Lösung nicht, wohl aber eine mit Natron versetzte ammoniakalische Silberlösung.

Verdampft man Inosit mit etwas Salpetersäure fast zur Trockne, fügt etwas ammoniakalische Chlorbaryum- oder Chlorcalciumlösung zu, und verdunstet abermals vorsichtig zur Trockne, so erhält man eine rosenrothe Färbung, durch die noch 0,5 mg Inosit mit Sicherheit nachzuweisen ist (SCHERER, A. 73, 322;

SEIDEL, Dissert. 1884). Nimmt man statt Chlorcalcium ammoniakalisches Aluminium- oder Strontiumacetat, so beobachtet man noch bei Anwendung von 0,3 mg Inosit intensive Violettfärbung (SEIDEL, Chz. 11, 676), und bei Anwendung grösserer Mengen einen Niederschlag, der sich leicht in Natriumacetat-Lösung löst, und eine im durchfallenden Lichte rosenrothe, im auffallenden cantharidengrüne, metallisch glänzende Flüssigkeit ergiebt. Die färbenden Substanzen sind nach MAQUENNE Salze des Tetraoxychinons und der Rhodizonsäure. Versetzt man, nach GALLOIS (F. 4, 264), einige Tropfen Inositlösung mit einem Tropfen Quecksilberoxydnitrat-Lösung, so entsteht ein gelblicher Niederschlag, der beim Erwärmen erst weissgelb, dann dunkelroth wird, beim Erkalten verschwindet, bei neuem Erwärmen aber wiederkehrt.

Farbenreactionen mit Phenolen giebt der Inosit nicht (MOLISCH, M. 7, 198).

I. Der Scyllit.

Der Scyllit, $C_6H_{12}O_6$, findet sich in Leber, Milz und Nieren gewisser Knorpelfische, namentlich des Hais, Rochens und Dornhais, und lässt sich durch Extrahiren dieser Theile mit Alkohol, und durch Fällen mit Bleiessig, leicht rein gewinnen. Er bildet glasglänzende, monokline, kein Krystallwasser enthaltende Prismen, schmeckt schwach süss, ist in Wasser ziemlich leicht löslich (in 10 Theilen), in absolutem Alkohol unlöslich, wirkt nicht reducirend, und wird aus concentrirter Lösung durch Bleiessig in Form einer kleisterartigen, gallertigen Bleiverbindung ausgefällt. Siedende concentrirte Natronlauge verändert den Scyllit nicht, siedende concentrirte Schwefelsäure zerstört ihn erst beim Kochen; in concentrirter Salpetersäure ist er unzersetzt löslich, bildet aber keine Nitroverbindung, sondern fällt beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder aus (STAEDELER und FRERICHS, J. pr. I, 73, 48). Die SCHERER'sche Inositreaction zeigt er nicht.

K. Der Quercinit (Quercin).

Der Quercinit ist nach DELACHANAL und VINCENT (C. r. 104, 1855) in manchen Mutterlaugen des Quercites vorhanden, und hat die Formel $C_6H_{12}O_6$ oder $C_6H_6(OH)_6$. Aus kaltem Wasser krystallisirt er als Hydrat, in grossen, durchsichtigen, hexagonalen Prismen, die an der Luft liegend ihr Krystallwasser verlieren, und dabei trüb und undurchsichtig werden. Während

dieses Verwitterungs-Vorganges findet eine Umwandlung der Krystalle in kleine klinorhombische Prismen vom Axenverhältniss $a:b:c = 1:0{,}5526:0{,}2125$, $\beta = 62^0\ 21'$ statt (FRIEDEL, C. r. 105, 95), die dem Anhydride des Quercinits angehören, und stets erhalten werden, wenn man das Hydrat (oder auch das Anhydrid) aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Der Quercinit schmilzt bei 342°, löst sich wasserfrei in 66 Theilen Wasser von 15°, leicht in siedendem Wasser, nicht aber in Alkohol und Aether, hat kein Drehungsvermögen, ist gährungsunfähig, reducirt FEHLING'sche Lösung nicht, wohl aber ammoniakalische Silberlösung, und giebt SCHERER's Inositreaction. Er bildet eine krystallisirte Natriumverbindung, sowie eine gelatinöse Bleiverbindung, die beim Fällen mit Bleiessig entsteht, liefert ein Hexacetat $C_6H_6(C_2H_3O)_6O_6$, dessen rhombische Prismen bei 301° schmelzen und dabei leicht sublimiren, in Wasser und Aether unlöslich, in Alkohol schwer löslich, in heissem Essigsäureanhydrid aber leicht löslich sind, und verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin.

L. Die Phenose.

Die Phenose, $C_6H_{12}O_6$, erhielt CARIUS (A. 136, 323) aus dem Benzol-Trichlorhydrin $C_6H_6(ClOH)_3$, das beim längeren Stehen von Benzol mit unterchloriger Säure im Dunkeln entsteht, und dünne, sehr hygroskopische, wenig in Wasser, sehr leicht aber in Alkohol, Aether und Benzol lösliche Blättchen vom Smp. 10° bildet. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff giebt es Hexyljodid, durch starke Alkalien wird es rasch gänzlich zersetzt, durch sechs- bis achtstündiges Erwärmen der einprocentigen Lösung mit 3 Mol. Soda aber allmählich in Phenose übergeführt: $C_6H_9Cl_3O_3 + 3\,H_2O = 3\,HCl + C_6H_{12}O_6$; man neutralisirt genau mit Salzsäure, verdunstet die durch Extrahiren mit Aether von gleichzeitig gebildeter Benzoësäure gereinigte Lösung vorsichtig bis zur Trockne, zieht den Rückstand mit starkem Alkohol aus, fällt noch vorhandenes Chlor durch Bleizucker, scheidet aus dem Filtrate die Phenose mit ammoniakalischem Bleiessig ab, und zerlegt schliesslich mit Schwefelwasserstoff. Nach RENARD (C. r. 92, 965) entsteht Phenose auch bei der Elektrolyse des Toluols in alkoholischer, mit Schwefelsäure versetzter Lösung. BAEYER (B. 25, 1038) betrachtet Einheitlichkeit und Reinheit der CARIUSschen Phenose als fragwürdig, und DRECHSEL (J. pr. II, 38, 65) sowie PULS (Chz. 25, 263) konnten auch RENARD's Angaben nicht bestätigen.

Die Phenose ist eine süsse, amorphe, zerfliessliche Masse, die sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht aber in Aether löst, bei 100° unter Caramelgeruch Zersetzung erleidet, und von Alkalien und Säuren unter Bildung von Humusstoffen und einer amorphen zerfliesslichen Säure $C_6H_{12}O_8$ (?) zerstört wird. Beim Kochen mit Salpetersäure entsteht Oxalsäure, beim Destilliren mit Jodwasserstoff Hexyljodid, und beim Fällen mit ammoniakalischem Bleiessig eine weisse, flockige Verbindung $C_6H_6Pb_3O_6$. Die Phenose reducirt Kupferlösung langsam, Silberlösung rasch, löst Kalk, Baryt, Kupferoxyd und Bleioxyd, und gährt nicht mit Hefe; gewisse Spaltpilze scheinen aber Milchsäure zu bilden (Loew, B. 14, 451).

M. Das Hexa-Oxymethylen (polymeres Trioxymethylen?).

Das Hexa-Oxymethylen $C_6H_{12}O_6$ entsteht, neben Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Glykolsäure, und Trioxymethylen $C_3H_6O_3$ (polymerem Formaldehyd), bei der Elektrolyse angesäuerter Mannit-, Glycerin- und Glykol-Lösungen (Renard, A. ch. V, 17, 311), kann aber, wie es scheint, auch direct aus Formaldehyd erhalten werden (Lösekann, B. 24, R. 196), und bildet sich in kleiner Menge auch bei der Einwirkung salpetriger Säure auf Formaldehyd bei 80° (Bach, C. r. 122, 1499); die Einheitlichkeit der so gewonnenen Producte ist jedoch fragwürdig (Descudé, Bl. III, 29, 87). Es ist ein gelber, in Wasser und Alkohol leicht löslicher Syrup, bräunt sich bei 100° unter Entwickelung von Caramelgeruch, ist nicht gährungsfähig, wirkt reducirend, und wird durch ammoniakalischen Bleiessig gefällt. Salpetersäure oxydirt zu Oxalsäure; Baryt fällt aus der alkoholischen Lösung das Doppelsalz $4\,C_6H_{12}O_6 + 3\,BaO$. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die wässerige Lösung entsteht eine Verbindung $C_6H_{12}S_4O_2 + H_2O$, die amorphe wachsartige Körner vom Smp. 80° bildet, bei 100° siedet, und sich in kaltem Wasser schwer, in Alkohol und Aether gar nicht löst.

Als ein Derivat dieses seiner Natur nach noch wenig erforschten Hexa-Oxymethylens, ist vielleicht die sog. Lampensäure $C_6H_{12}O_9 + 3\,H_2O$, oder $(CH_2O)_6O_3 + 3\,H_2O$ von Legler (B. 18, 3343; C. 88, 1604) zu betrachten; Baeyer und Villiger halten sie für ein Superoxyd des Formaldehyds (B. 33, 2485).


Digitized by Google

